

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juli 2005 (21.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/066125 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 207/38**,
A01N 43/36

(DE). **ROSINGER, Christopher, Hugh** [GB/DE]; Am
Hochfeld 33, 65719 Hofheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014791

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AG**;
Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Dezember 2004 (29.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 001 433.7 9. Januar 2004 (09.01.2004) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CROPSCIENCE AG** [DE/DE]; Alfred-No-
bel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Reiner**
[DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789 Monheim (DE).
LEHR, Stefan [DE/DE]; Frankfurter Allee 8a, 65835
Liederbach (DE). **FEUCHT, Dieter** [DE/DE]; Am
Burggraben 7a, 65760 Eschborn (DE). **LÖSEL, Peter**
[GB/DE]; Lohrstr. 90a, 51371 Leverkusen (DE). **MAL-
SAM, Olga** [DE/DE]; Vor dem Klosterhof 19, 51503
Rösrath (DE). **BOJACK, Guido** [DE/DE]; Hofäckerstr.
23, 65207 Wiesbaden (DE). **AULER, Thomas** [DE/DE];
Bonner Str. 15, 65812 Bad Soden (DE). **HILLS, Martin,**
Jeffrey [GB/DE]; Am Itzelgrund 5b, 65510 Idstein (DE).
KEHNE, Heinz [DE/DE]; Iltisweg 7a, 65719 Hofheim

(81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

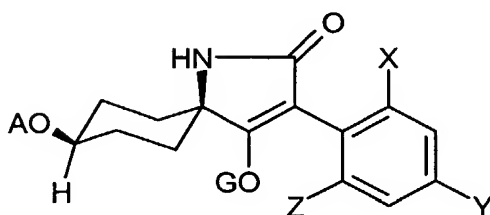
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** CIS-ALKOXYSPIRO-SUBSTITUTED TETRAMIC ACID DERIVATIVES

(54) **Bezeichnung:** CIS-ALKOXYSPIRO-SUBSTITUIERTE TETRAMSÄURE-DERIVATE



(I)

(57) **Abstract:** The invention relates to the novel
cis-alkoxy spiro-substituted tetramic acid derivatives of
formula (I), wherein A, G, X, Y and Z have the meanings
indicated above. The invention also relates to several methods
and intermediate products for the production thereof, to the
use thereof as pesticides and/or herbicides, and to selective
herbicides containing cis-alkoxy spiro-substituted tetramic
acid derivatives and at least one compound which improves
compatibility with cultivated plants. .

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft neue cis-Alkoxy spiro-substituierte Tetramsäure-Derivate der Formel (I), in welcher
A, G, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und
ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide, sowie selektiv herbizide Mittel, die cis-Alkoxy spiro-substi-
tuierte Tetramsäure-Derivate einerseits und zumindest eine die Kulturpflanzenverträglichkeit verbessernde Verbindung andererseits
enthalten.



WO 2005/066125 A1

cis-AlkoxySpiro-substituierte Tetramsäure-Derivate

Die Erfindung betrifft neue cis-AlkoxySpiro-substituierte Tetramsäure-Derivate, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide. Die Erfindung betrifft außerdem neue selektiv-herbizide Wirkstoffkombinationen, die cis-AlkoxySpiro-substituierte Tetramsäure-Derivate einerseits und zumindest eine die Kulturpflanzenverträglichkeit verbessernde Verbindung andererseits enthalten und mit besonders gutem Erfolg zur selektiven Unkrautbekämpfung mit verschiedenen Nutzpflanzenkulturen verwendet werden können.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Arylpyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 93/26954, WO 95/20 572, EP-A 0 668 267, WO 96/25 395, WO 96 35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO/98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/09092, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770 und WO 03/013249).

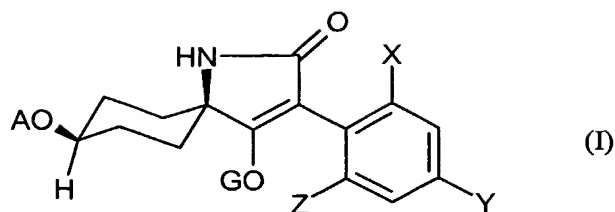
Bedingt durch die Herstellungsverfahren fallen die bekannten Verbindungen in Form von cis/trans Isomerengemischen an, deren cis/trans Verhältnisse schwankend sind.

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend.

Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit der bekannten Verbindungen nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)

- 2 -



gefunden,

in welcher

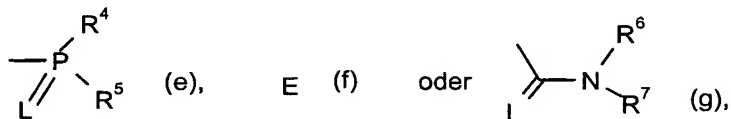
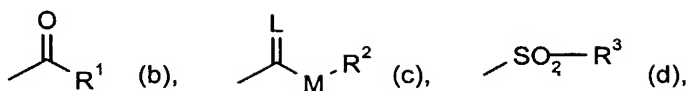
X für C₂-C₄-Alkyl steht,

5 Y für Halogen steht und

Z für C₁-C₄-Alkyl steht,

A für Alkyl steht,

G für Wasserstoff (a) oder für



10 steht, worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

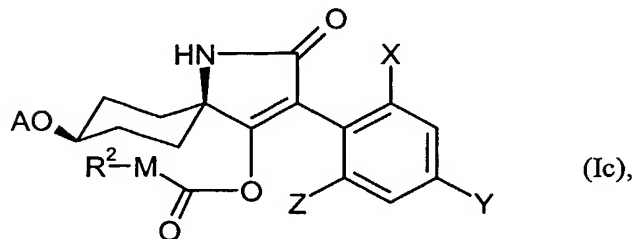
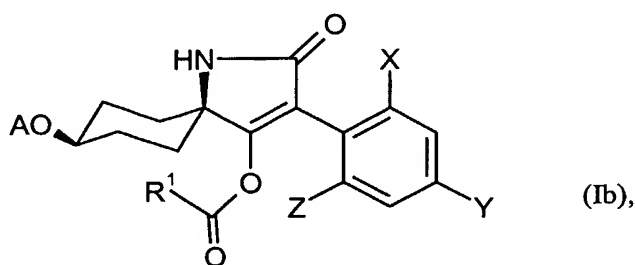
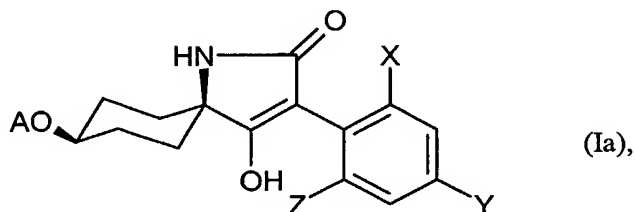
15 R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Hetaryl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkenyl oder Hetaryl-C₁-C₄-alkyl steht,

R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

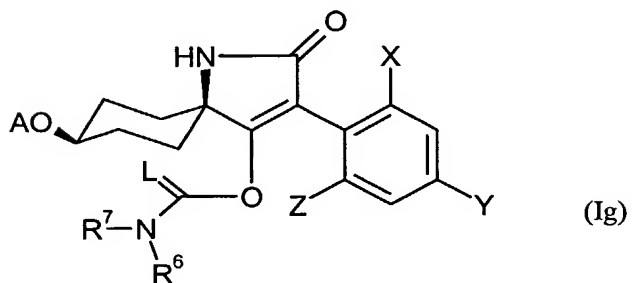
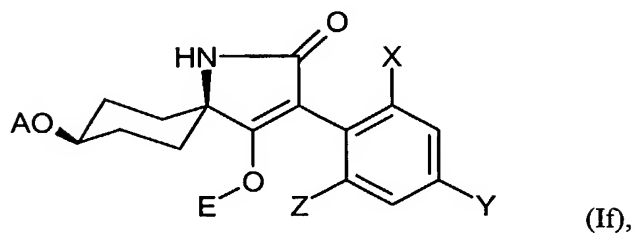
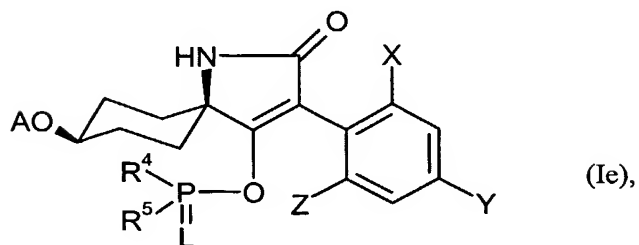
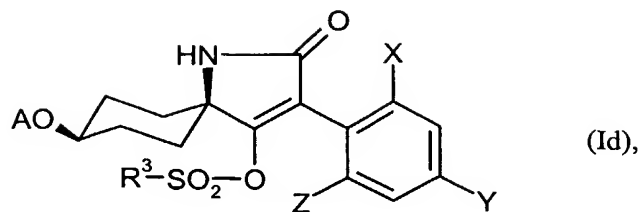
5 R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

10 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden, steht.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-a) bis (I-g) (cis-Isomer):



- 4 -

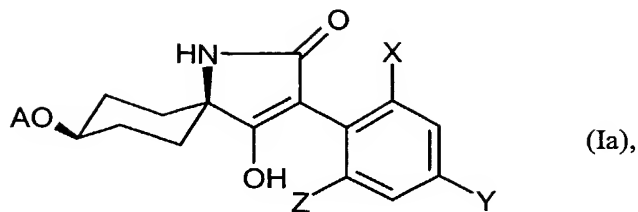


5 worin

A, E, L, M, X, Y, Z, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-a),

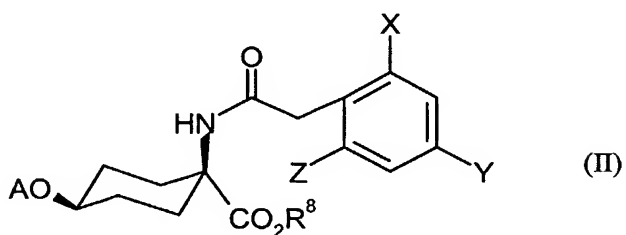


in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

5 Verbindungen der Formel (II),



in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

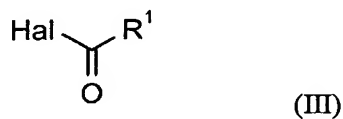
10 R^8 für Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(B) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, R^1 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

α) mit Säurehalogeniden der Formel (III),



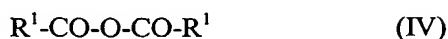
in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

- 5 β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),



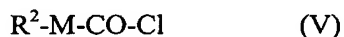
in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

- 10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

- (C) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, R^2 , M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

- 15 mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),



in welcher

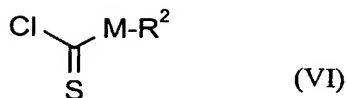
R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

- (D) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, R^2 , M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

- 25 α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI),

- 7 -



in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt

oder

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),



in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt.

(E) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, R³, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII),



in welcher

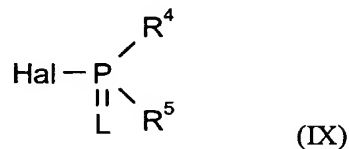
R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

(F) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, L, R⁴, R⁵, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben ge-

zeigten Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),



5 in welcher

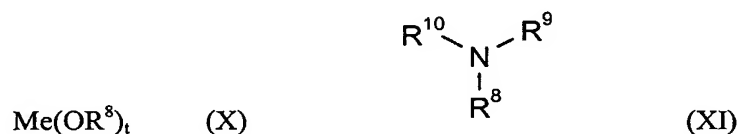
L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

10 (G) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der Formeln (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XI),



15 in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

t für die Zahl 1 oder 2 und

R⁸, R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C₁-C₈-Alkyl) stehen,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

(H) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, L, R⁶, R⁷, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben ge-

zeigten Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

- α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),

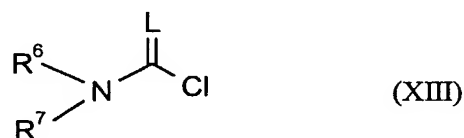


5 in welcher

R^6 und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt oder

- β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),



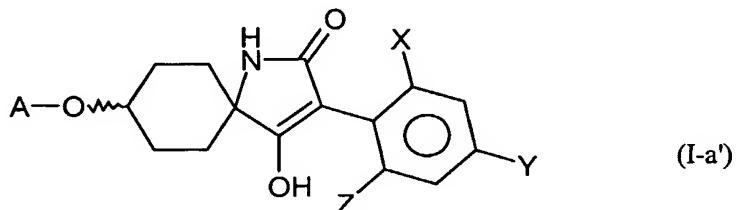
10

in welcher

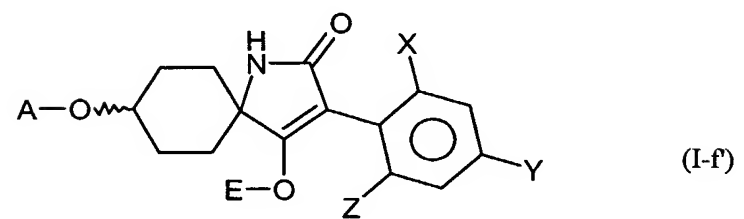
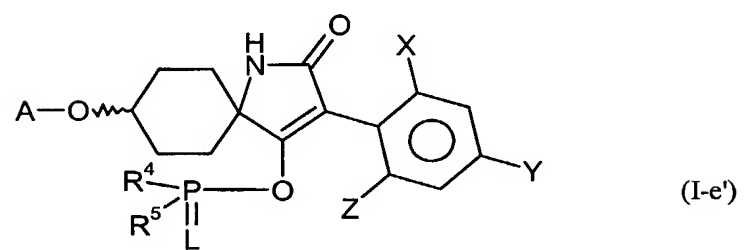
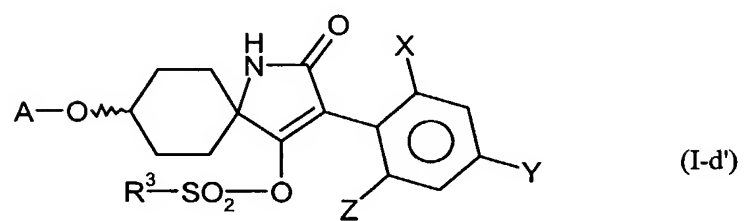
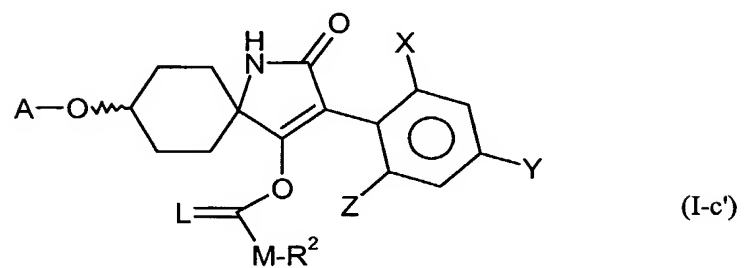
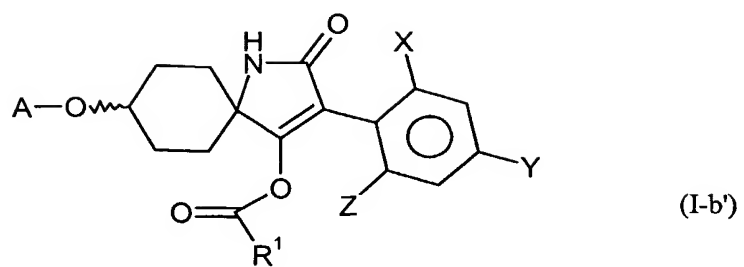
L, R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

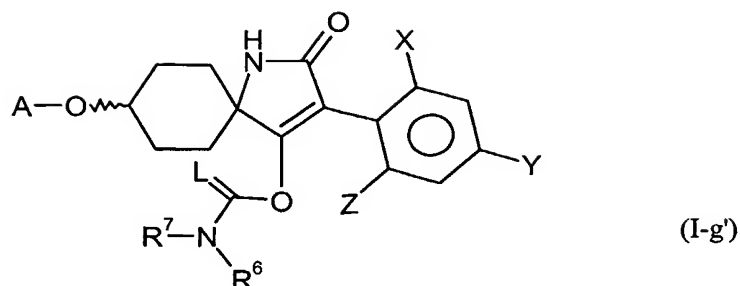
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umgesetzt.

- 15 (I) Man erhält die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-a) bis (I-g), wenn man cis/trans Isomerengemische der Formeln (I-a') bis (I-g') beispielsweise bekannt aus EP-A-835 243



- 10 -





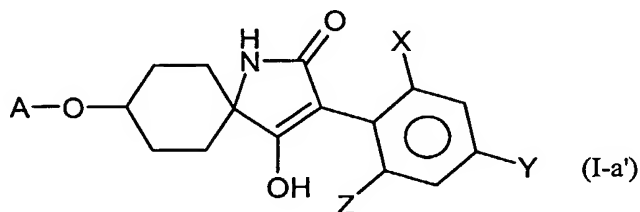
in welchen

A, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben genannte Bedeutung haben mit physikalischen Trennprozessen wie beispielsweise durch Säulenchromatographie oder fraktionierte Kristallisation trennt.

5

(J) Weiterhin wurde gefunden, dass man Verbindungen der Formel (I-a) erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-b), (I-c), (I-d), (I-e), (I-f) oder (I-g), in welchen A, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben, beispielsweise mit wässrigen Basen hydrolysiert und anschließend ansäuert.

10 Folgende Verbindungen der Formel (I-a') sind im April 2002 im Rahmen des europäischen Patentprüfungsverfahrens zur EP-A-835 243 bekannt geworden:



nachgereicht als Bsp.-Nr. in EP	X	Y	Z	A	Fp.°C
I-1-a-40	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃	>220
I-1-a-43	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	136
I-1-a-44	C ₂ H ₅	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	208
I-1-a-55	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₃	>244
I-1-a-56	C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	241

Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide und/oder Akarizide und/oder als Herbizide aufweisen.

Überraschenderweise wurde außerdem auch gefunden, dass bestimmte substituierte, cyclische Ketoenole bei gemeinsamer Anwendung mit den im weiteren beschriebenen, die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Safenern/Antidots) ausgesprochen gut die Schädigung der Kulturpflanzen verhindern und besonders vorteilhaft als breit wirksame Kombinationspräparate zur selektiven Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, wie z.B. in Getreide aber auch Mais, Soja und Reis, verwendet werden können.

10 Gegenstand der Erfindung sind auch selektiv-herbizide Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend als Komponenten

(a') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I), in welchem A, G, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

und

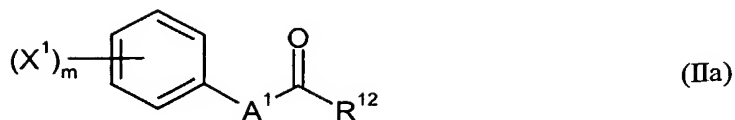
15 (b') zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), α -(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (Dicamba), 25 Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)- α -trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl

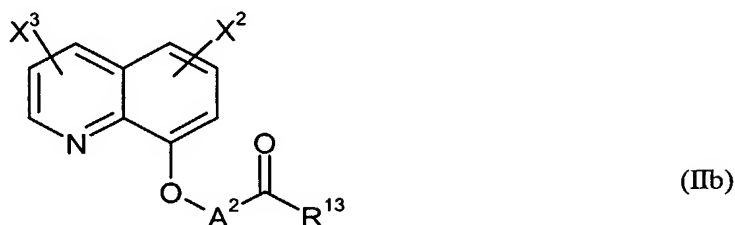
– vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyloxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyloxy)-propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Dichlor-methyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbo-dithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α -(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylaceto-nitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-oxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenyl-methoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethyl-ester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch ver-wandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-4-allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-yl-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-di-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlor-phenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonyl-benzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxy-benzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoyl-sulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5-methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IIa)



oder der allgemeinen Formel (IIb)



oder der Formel (IIc)

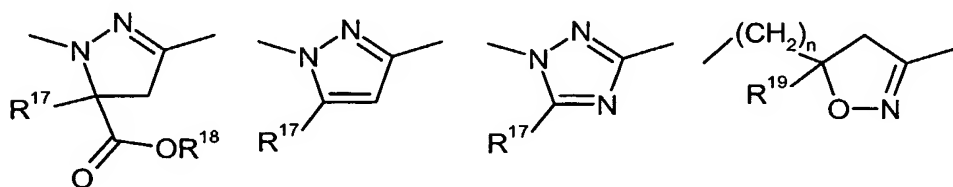


5

wobei

m für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,



10 n für eine Zahl 0, 1, 3, 4 oder 5 steht,

A² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl und/oder C₁-C₄-Alkenyloxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,

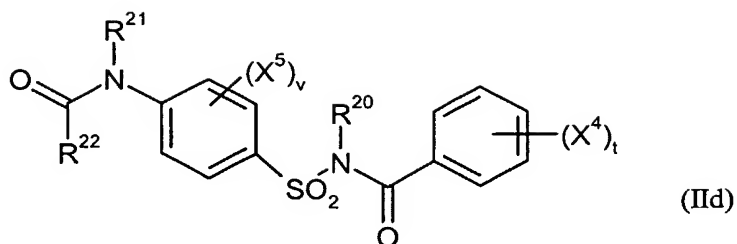
R¹² für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

15 R¹³ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₇-Alkoxy, C₁-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkenyloxy-C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

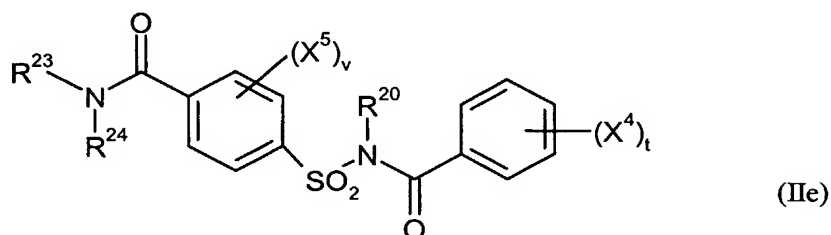
- R¹⁴ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,
- R¹⁵ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls
5 durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,
- R¹⁶ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls
10 durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, R¹⁵ und R¹⁶
auch gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen
annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom,
an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxycclus bilden, substituiertes C₃-
C₆-Alkandiyyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyyl steht,
- R¹⁷ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor
15 und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
- R¹⁸ für Wasserstoff oder für jeweils, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder
C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl
steht,
- R¹⁹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor
20 und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
- X¹ für Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-
Halogenalkoxy steht,
- X² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy
oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
- 25 X³ für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy
oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IId)



oder der allgemeinen Formel (IIe)



wobei

- 5 t für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,
- v für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,
- R²⁰ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
- R²¹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
- 10 R²² für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylamino steht,
- 15 R²³ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,
- 20 R²⁴ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-

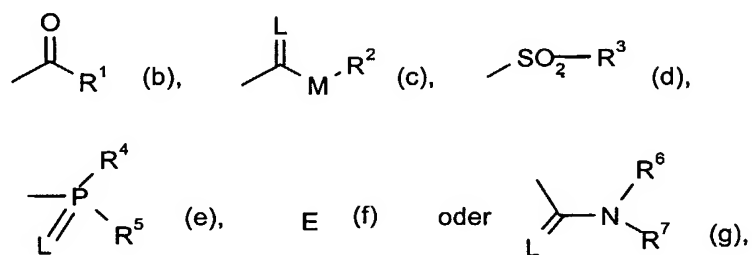
Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R²³ für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,

- 5 X⁴ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht, und
- X⁵ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten

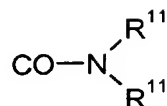
10 Reste werden im folgenden erläutert:

- X steht bevorzugt für Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl,
- Y steht bevorzugt für Halogen,
- Z steht bevorzugt für Methyl, Ethyl oder n-Propyl,
- A steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl,
- 15 G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- 20 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis siebenfach durch Halogen, einfach bis zweifach durch Cyano, einfach durch -CO-R¹¹, -C=N-OR¹¹, -CO₂R¹¹ oder



- substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylen-
- 5 gruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,
- für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkenyl,
- 10 für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,
- R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-
- 15 C₆-alkyl,
- für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder
- für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder
- 20 Benzyl,
- R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis mehrfach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- 25 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₂-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substitu-
- 30 iertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

R¹¹ steht bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl,

R^{11'} steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Alkenyl.

In den als bevorzugt genannten Restdefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

X steht besonders bevorzugt für Ethyl oder n-Propyl,

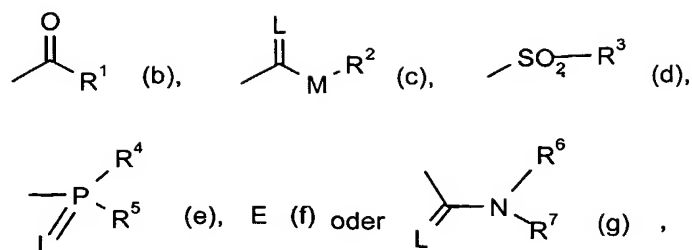
20 Y steht besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,

Z steht besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl,

A steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder Isobutyl,

G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- 20 -



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 R^1 steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor, einfach durch Cyano, einfach durch $-\text{CO}-\text{R}^{11}$, $-\text{C}=\text{N}-\text{OR}^{11}$ oder CO_2R^{11} substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_2 -alkyl oder Poly- C_1 - C_3 -alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,

15 für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

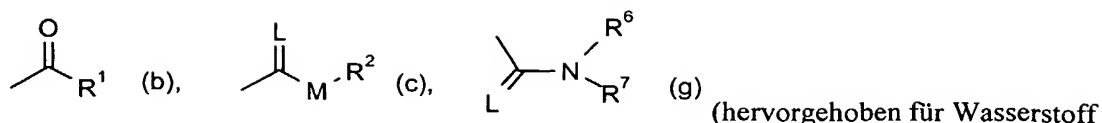
für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_2 -Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

20 R^2 steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_2 - C_4 -alkyl oder Poly- C_1 - C_4 -alkoxy- C_2 - C_4 -alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder

25 für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- 5 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes
10 Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
- R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl
15 oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituierten C₅-C₆-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,
- R¹¹ steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl oder für C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.
20
- In den als besonders bevorzugt genannten Restdefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor und Brom, insbesondere für Fluor und Chlor.
- X steht ganz besonders bevorzugt für Ethyl oder n-Propyl, (hervorgehoben für Ethyl)
- Y steht ganz besonders bevorzugt für Chlor oder Brom,
- 25 Z steht ganz besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl,
- A steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl oder n-Propyl, (hervorgehoben für Ethyl oder Methyl),
- G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



a) oder für eine der Gruppen (b) oder (c))

in welchen

L für Sauerstoff steht und

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht (hervorgehoben für Sauerstoff),

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder Poly-C₁-C₂-alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

15 R² steht ganz besonders bevorzugt für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₃-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

20 R⁶ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Allyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl,

R⁷ steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Allyl,

R⁶ und R⁷ stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für einen C₅-C₆-Alkylrest, in welchem
25 gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugs-

bereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

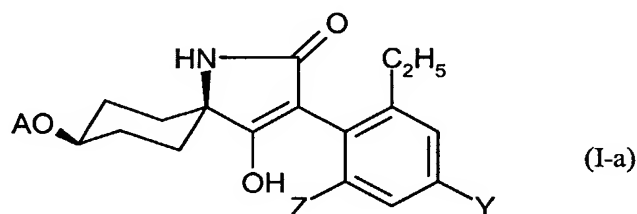
- 5 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

- 10 Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl, Alkandiyyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

- 15 Im Einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formeln (I-a), (I-b) und (I-c) genannt:



A	Y	Z
CH ₃	Cl	CH ₃
CH ₃	Cl	C ₂ H ₅
CH ₃	Br	CH ₃
CH ₃	Br	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃
C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅

A	Y	Z
C ₂ H ₅	Br	CH ₃
C ₂ H ₅	Br	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	Cl	CH ₃
C ₃ H ₇	Cl	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	Br	CH ₃
C ₃ H ₇	Br	C ₂ H ₅

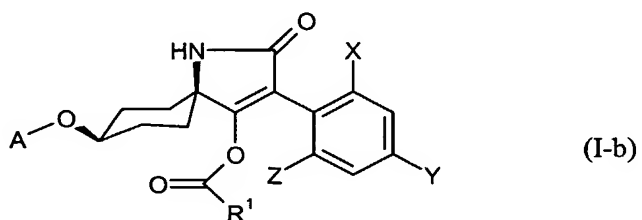



Tabelle 1 A = CH₃

X	Y	Z	R ¹
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₃ C-O-CH ₂
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₃ C-S-CH ₂

X	Y	Z	R ¹
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₅ C ₂ -S-CH ₂

Tabelle 2: A, X und R¹ wie in Tabelle 1 angegeben

Y = Cl, Z = C₂H₅

Tabelle 3: A, X und R¹ wie in Tabelle 1 angegeben

5 Y = Br, Z = CH₃

Tabelle 4: A, X, und R¹ wie in Tabelle 1 angegeben

Y = Br, Z = C₂H₅

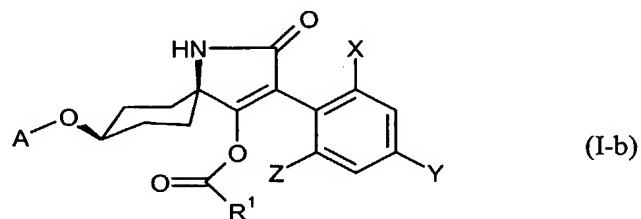



Tabelle 5 A = C₂H₅

X	Y	Z	R ¹
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₃ C-O-CH ₂

X	Y	Z	R ¹
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₃ C ₂ -S-CH ₂
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₅ C ₂ -S-CH ₂

Tabelle 6: A, X und R¹ wie in Tabelle 5 angegeben

Y = Cl, Z = C₂H₅

Tabelle 7: A, X und R¹ wie in Tabelle 5 angegeben

5 Y = Br, Z = CH₃

Tabelle 8: A, X, und R¹ wie in Tabelle 5 angegeben

Y = Br, Z = C₂H₅

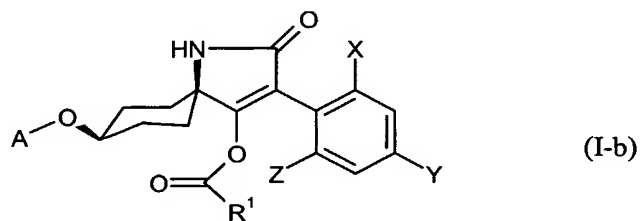


Tabelle 9 A = C₃H₇

X	Y	Z	R ¹
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	i-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	s-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉


X	Y	Z	R ¹
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₃ C-O-CH ₂
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₃ C ₂ -S-CH ₂
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	H ₅ C ₂ -S-CH ₂

Tabelle 10: A, X und R¹ wie in Tabelle 9 angegeben

Y = Cl, Z = C₂H₅

Tabelle 11: A, X und R¹ wie in Tabelle 9 angegeben

5

Y = Br, Z = CH₃

Tabelle 12: A, X, und R¹ wie in Tabelle 9 angegeben

Y = Br, Z = C₂H₅

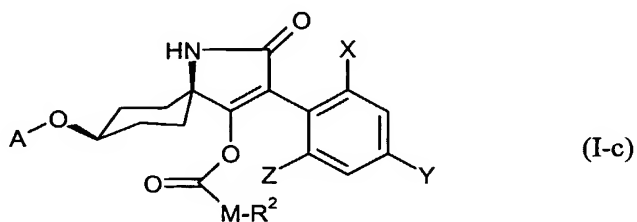


Tabelle 13 A = CH₃ M = O

X	Y	Z	R ¹
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉

X	Y	Z	R ¹
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉ -CH ₂
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₆ H ₅

Tabelle 14: A, X, M und R² wie in Tabelle 13 angegeben

Y = Br, Z = C₂H₅

Tabelle 15: A, X, M und R² wie in Tabelle 13 angegeben

5 Y = Cl, Z = CH₃

Tabelle 16: A, X, M und R² wie in Tabelle 13 angegeben

Y = Cl, Z = C₂H₅

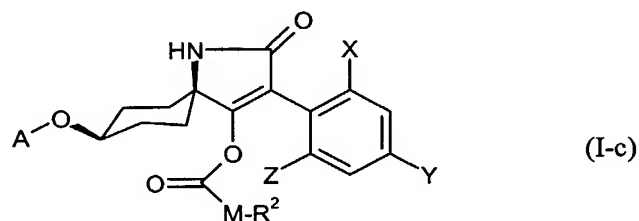


Tabelle 17 A = C₂H₅ M = O

X	Y	Z	R ²
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉

X	Y	Z	R ²
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₆ H ₅

Tabelle 18: A, X, M und R² wie in Tabelle 17 angegeben

Y = Br, Z = C₂H₅

Tabelle 19: A, X, M und R² wie in Tabelle 17 angegeben

5 Y = Cl, Z = CH₃

Tabelle 20: A, X, M und R² wie in Tabelle 17 angegeben

Y = Cl, Z = C₂H₅

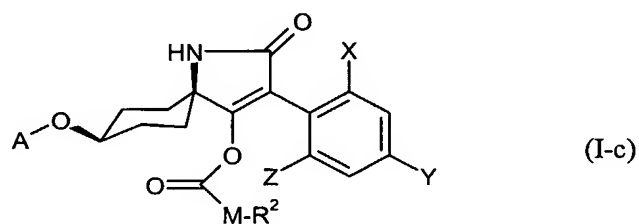


Tabelle 21 A = C₃H₇ M = O

X	Y	Z	R ²
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉

X	Y	Z	R ²
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₆ H ₅

Tabelle 22: A, X, M und R² wie in Tabelle 21 angegeben

Y = Br, Z = C₂H₅

Tabelle 23: A, X, M und R² wie in Tabelle 21 angegeben

5

Y = Cl, Z = CH₃

Tabelle 24: A, X, M und R² wie in Tabelle 21 angegeben

Y = Cl, Z = C₂H₅

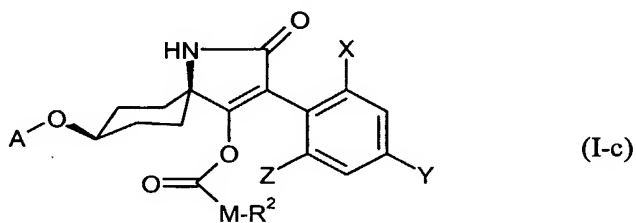


Tabelle 25 A = CH₃ M = S

X	Y	Z	R ²
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉

X	Y	Z	R ²
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₆ H ₅

Tabelle 26: A, X, M und R² wie in Tabelle 25 angegeben

Y = Br, Z = C₂H₅

Tabelle 27: A, X, M und R² wie in Tabelle 25 angegeben

5

Y = Cl, Z = CH₃

Tabelle 28: A, X, M und R² wie in Tabelle 25 angegeben

Y = Cl, Z = C₂H₅

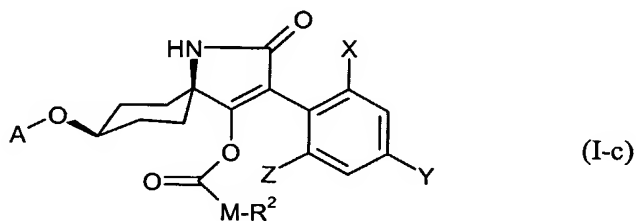


Tabelle 29 A = C₂H₅ M = S

X	Y	Z	R ²
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅

X	Y	Z	R ²
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₆ H ₅

Tabelle 30: A, X, M und R² wie in Tabelle 29 angegeben

Y = Br, Z = C₂H₅

Tabelle 31: A, X, M und R² wie in Tabelle 29 angegeben

5 Y = Cl, Z = CH₃

Tabelle 32: A, X, M und R² wie in Tabelle 29 angegeben

Y = Cl, Z = C₂H₅

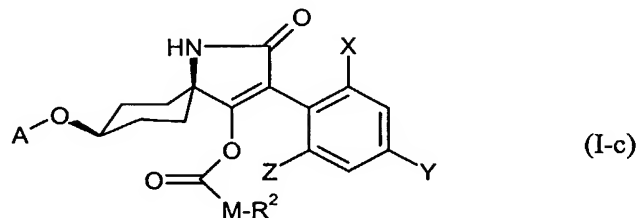


Tabelle 33 A = C₃H₇ M = S

X	Y	Z	R ²
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	i-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	s-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	t-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₆ H ₅

Tabelle 34: A, X, M und R² wie in Tabelle 33 angegeben

Y = Br, Z = C₂H₅

Tabelle 35: A, X, M und R² wie in Tabelle 33 angegeben

5 Y = Cl, Z = CH₃

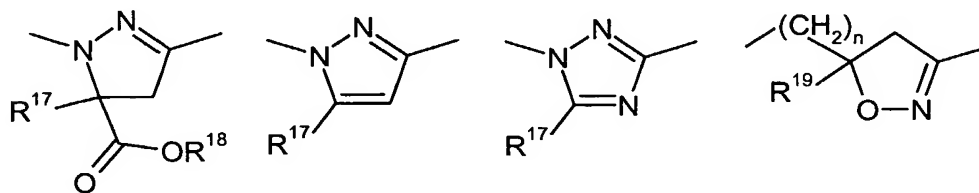
Tabelle 36: A, X, M und R² wie in Tabelle 33 angegeben

Y = Cl, Z = C₂H₅

Bevorzugte Bedeutungen der oben in Zusammenhang mit den die Kulturpflanzen-Verträglichkeit
verbessernden Verbindungen („Herbizid-Safenern“) der Formeln (IIa), (IIb), (IIc), (IId) und (IIE)
10 aufgeführten Gruppen werden im Folgenden definiert.

m steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,

A¹ steht bevorzugt für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen
Gruppierungen



15 n steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,

A² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Methoxycarbonyl oder
Ethoxy-carbonyl oder Allyloxycarbonyl substituiertes Methylen oder Ethylen,

R¹² steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-,
i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio,
20 Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethyl-
amino oder Diethylamino,

R¹³ steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-,
i-, s- oder t-Butoxy, 1-Methyl-hexyloxy, Allyloxy, 1-Allyloxymethyl-ethoxy, Methylthio,
Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n-
25 oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino,

- R¹⁴ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,
- R¹⁵ steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, 5 Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl,
- R¹⁶ steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl, 10 oder zusammen mit R¹⁵ für einen der Reste -CH₂-O-CH₂-CH₂- und -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, die gegebenenfalls substituiert sind durch Methyl, Ethyl, Furyl, Phenyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus bilden, 15
- R¹⁷ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, 20 Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl,
- R¹⁸ steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,
- R¹⁹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl, 25
- X¹ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy, 30
- X² steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlor-

methyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,

- 5 X^3 steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,
- t steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,
- v steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,
- 10 R^{20} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,
- R^{21} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,
- 15 R^{22} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, , Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino oder Cyclohexylamino,
- 20 R^{23} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- 25 R^{24} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclo-
- 30

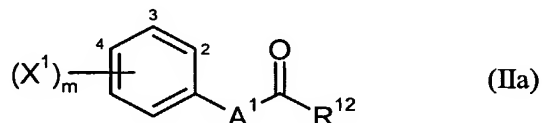
5 butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R²³ für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Butan-1,4-diyl (Trimethylen), Pentan-1,5-diyl, 1-Oxa-butan-1,4-diyl oder 3-Oxa-pentan-1,5-diyl,

X⁴ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,

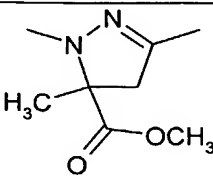
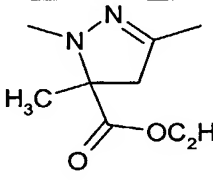
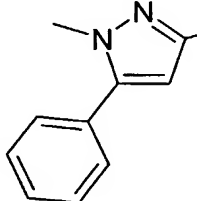
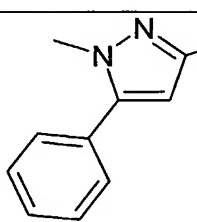
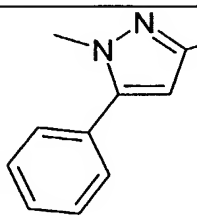
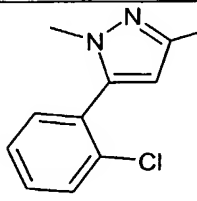
10 X⁵ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

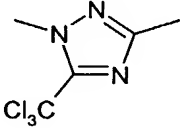
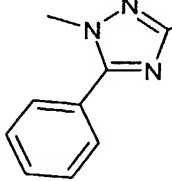
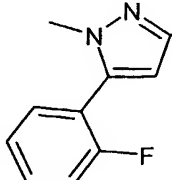
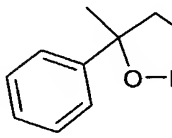
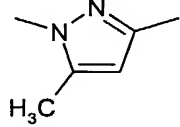
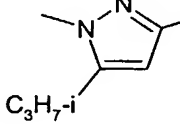
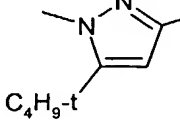
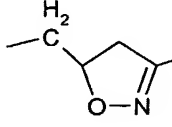
Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIa) sind in der nachstehenden Tabelle A aufgeführt.

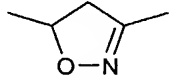
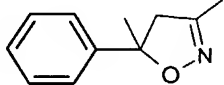
15 Tabelle A: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIa)



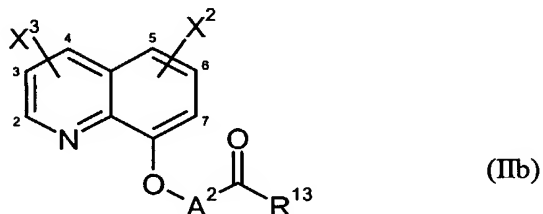
Beispiel-Nr.	(Positionen) (X ¹) _m	A ¹	R ¹²
IIa-1	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-2	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃

Beispiel-Nr.	(Positionen) (X ¹) _m	A ¹	R ¹²
IIa-3	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-4	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-5	(2) Cl		OCH ₃
IIa-6	(2) Cl, (4) Cl		OCH ₃
IIa-7	(2) F		OCH ₃
IIa-8	(2) F		OCH ₃

Beispiel-Nr.	(Positionen) (X ¹) _m	A ¹	R ¹²
IIa-9	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-10	(2) Cl, (4) CF ₃		OCH ₃
IIa-11	(2) Cl		OCH ₃
IIa-12	-		OC ₂ H ₅
IIa-13	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-14	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-15	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-16	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅

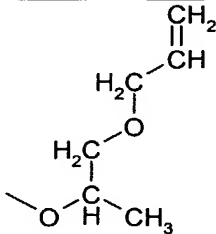
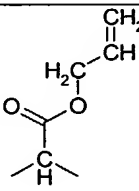
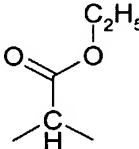
Beispiel-Nr.	(Positionen) (X ¹) _m	A ¹	R ¹²
IIa-17	(2) Cl, (4) Cl		OC ₂ H ₅
IIa-18	-		OH

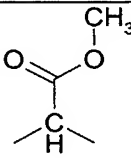
Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIb) sind in der nachstehenden Tabelle B aufgeführt.



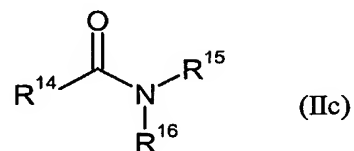
5 Tabelle B: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIb)

Beispiel-Nr.	(Position) X ²	(Position) X ³	A ²	R ¹³
IIb-1	(5) Cl	-	CH ₂	OH
IIb-2	(5) Cl	-	CH ₂	OCH ₃
IIb-3	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₂ H ₅
IIb-4	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-n}
IIb-5	(5) Cl	-	CH ₂	OC ₃ H _{7-i}

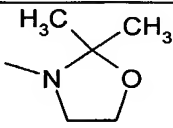
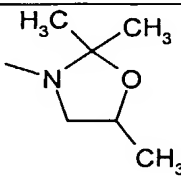
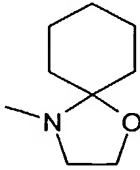
Beispiel-Nr.	(Position) X^2	(Position) X^3	A^2	R^{13}
Пб-6	(5) Cl	-	CH_2	OC_4H_9-n
Пб-7	(5) Cl	-	CH_2	$OCH(CH_3)C_5H_{11-n}$
Пб-8	(5) Cl	(2) F	CH_2	OH
Пб-9	(5) Cl	(2) Cl	CH_2	OH
Пб-10	(5) Cl	-	CH_2	$OCH_2CH=CH_2$
Пб-11	(5) Cl	-	CH_2	OC_4H_9-i
Пб-12	(5) Cl	-	CH_2	
Пб-13	(5) Cl	-		$OCH_2CH=CH_2$
Пб-14	(5) Cl	-		OC_2H_5

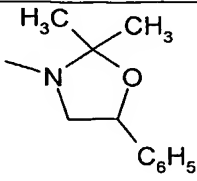
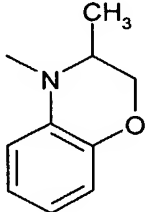
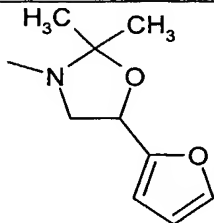
Beispiel-Nr.	(Position) X^2	(Position) X^3	A^2	R^{13}
IIb-15	(5) Cl	-		OCH ₃

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIc) sind in der nachstehenden Tabelle C aufgeführt.

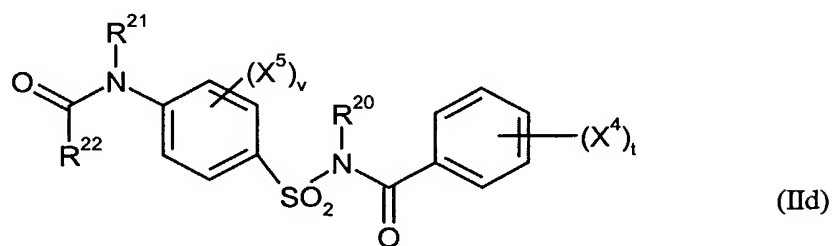


5 Tabelle C: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIc)

Beispiel-Nr.	R^{14}	$N(R^{15}, R^{16})$
IIc-1	CHCl ₂	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
IIc-2	CHCl ₂	
IIc-3	CHCl ₂	
IIc-4	CHCl ₂	



Beispiel-Nr.	R ¹⁴	N(R ¹⁵ , R ¹⁶)
IIc-5	CHCl ₂	
IIc-6	CHCl ₂	
IIc-7	CHCl ₂	


Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIId) sind in der nachstehenden Tabelle D aufgeführt.



5 Tabelle D: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIId)

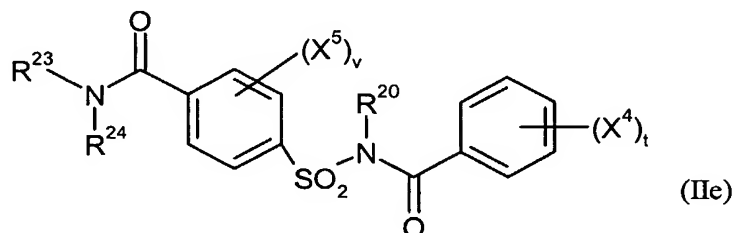
Beispiel-Nr.	R ²⁰	R ²¹	R ²²	(Positionen) (X ⁴) _t	(Positionen) (X ⁵) _v
IIId-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-

Beispiel-Nr.	R ²⁰	R ²¹	R ²²	(Positionen) (X ⁴) _t	(Positionen) (X ⁵) _v
II d-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
II d-3	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃	-
II d-4	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
II d-5	H	H		(2) OCH ₃	-
II d-6	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-7	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-8	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-9	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-10	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-11	H	H	OCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-12	H	H	OC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-


Beispiel-Nr.	R ²⁰	R ²¹	R ²²	(Positionen) (X ⁴) _t	(Positionen) (X ⁵) _v
II d-13	H	H	OC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-14	H	H	SCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-15	H	H	SC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-16	H	H	SC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-17	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-18	H	H	NHC ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-19	H	H	NHC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-20	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
II d-21	H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
II d-22	H	H	NHC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
II d-23	H	H	N(CH ₃) ₂	(2) OCH ₃	-


Beispiel-Nr.	R ²⁰	R ²¹	R ²²	(Positionen) (X ⁴) _t	(Positionen) (X ⁵) _v
IIId-24	H	H	N(CH ₃) ₂	(3) CH ₃ (4) CH ₃	-
IIId-25	H	H	CH ₂ -O-CH ₃	(2) OCH ₃	-

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIe) sind in der nachstehenden Tabelle E aufgeführt.



5 Tabelle E: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIe)

Beispiel-Nr.	R ²⁰	R ²³	R ²⁴	(Positionen) (X ⁴) _t	(Positionen) (X ⁵) _v
IIe-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IIe-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
IIe-3	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃	-
IIe-4	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃	-
IIe-5	H	H		(2) OCH ₃	-
IIe-6	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IIe-7	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

Beispiel-Nr.	R ²⁰	R ²³	R ²⁴	(Positionen) (X ⁴) _t	(Positionen) (X ⁵) _v
IIe-8	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-9	H	H	C ₃ H _{7-n}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-10	H	H	C ₃ H _{7-i}	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-11	H	H		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-12	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-

Als die die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung [Komponente (b')] sind Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazol-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fencloirim, Cumyluron, Dymron, Dimepiperate und die Verbindungen IIe-5 und IIe-11 am meisten
5 bevorzugt, wobei Cloquintocet-mexyl und Mefenpyr-diethyl besonders hervorgehoben seien.

Beispiele für die erfindungsgemäßen selektiv herbiziden Kombinationen aus jeweils einem Wirkstoff der Formeln (I-a) bis (I-g) und jeweils einem der oben definierten Safener sind in der nachstehenden Tabelle F aufgeführt.

Tabelle F: Beispiele für die erfindungsgemäßen Kombinationen

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-a	Cloquintocet-mexyl
I-a	Fenchlorazole-ethyl
I-a	Isoxadifen-ethyl
I-a	Mefenpyr-diethyl

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-a	Furilazole
I-a	Fenclorim
I-a	Cumyluron
I-a	Daimuron /Dymron
I-a	Dimepiperate
I-a	Ile-11
I-a	Ile-5
I-b	Cloquintocet-mexyl
I-b	Fenchlorazole-ethyl
I-b	Isoxadifen-ethyl
I-b	Mefenpyr-diethyl
I-b	Furilazole
I-b	Fenclorim
I-b	Cumyluron
I-b	Daimuron /Dymron
I-b	Dimepiperate
I-b	Ile-11
I-b	Ile-5
I-c	Cloquintocet-mexyl
I-c	Fenchlorazole-ethyl
I-c	Isoxadifen-ethyl
I-c	Mefenpyr-diethyl
I-c	Furilazole
I-c	Fenclorim
I-c	Cumyluron
I-c	Daimuron /Dymron

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-c	Dimepiperate
I-c	Ile-5
I-c	Ile-11
I-d	Cloquintocet-mexyl
I-d	Fenchlorazole-ethyl
I-d	Isoxadifen-ethyl
I-d	Mefenpyr-diethyl
I-d	Furilazole
I-d	Fenclorim
I-d	Cumyluron
I-d	Daimuron /Dymron
I-d	Dimepiperate
I-d	Ile-11
I-d	Ile-5
I-e	Cloquintocet-mexyl
I-e	Fenchlorazole-ethyl
I-e	Isoxadifen-ethyl
I-e	Mefenpyr-diethyl
I-e	Furilazole
I-e	Fenclorim
I-e	Cumyluron
I-e	Daimuron /Dymron
I-e	Dimepiperate
I-e	Ile-11
I-e	Ile-5
I-f	Cloquintocet-mexyl

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-f	Fenchlorazole-ethyl
I-f	Isoxadifen-ethyl
I-f	Mefenpyr-diethyl
I-f	Furilazole
I-f	Fenclorim
I-f	Cumyluron
I-f	Daimuron /Dymron
I-f	Dimepiperate
I-f	Ile-5
I-f	Ile-11
I-g	Cloquintocet-mexyl
I-g	Fenchlorazole-ethyl
I-g	Isoxadifen-ethyl
I-g	Mefenpyr-diethyl
I-g	Furilazole
I-g	Fenclorim
I-g	Cumyluron
I-g	Daimuron /Dymron
I-g	Dimepiperate
I-g	Ile-5
I-g	Ile-11

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-91/07874, WO-A-95/07897).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIb) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-191736).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIc) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-2218097, DE-A-2350547).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IId) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-19621522 / US-A-6235680).

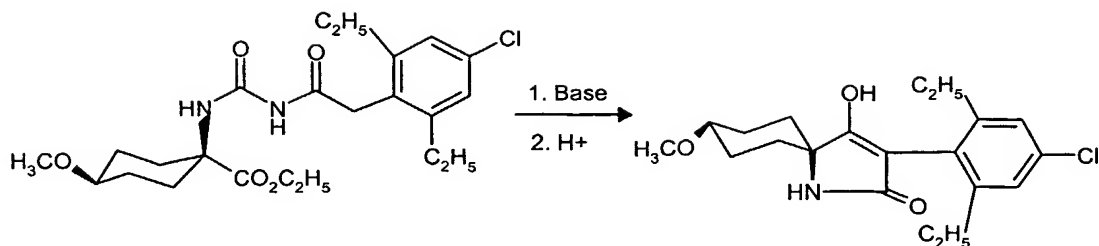
Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIe) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-99/66795 / US-A-6251827).

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die oben definierten Wirkstoffkombinationen aus substituierten cyclischen Ketoenolen der allgemeinen Formel (I) und Safenern (Antidots) aus der oben aufgeführten Komponente (b') bei sehr guter Nutzpflanzen-Verträglichkeit eine besonders hohe herbizide Wirksamkeit aufweisen und in verschiedenen Kulturen, insbesondere in Getreide (vor allem Weizen), aber auch in Soja, Kartoffeln, Mais und Reis zur selektiven Unkrautbekämpfung verwendet werden können.

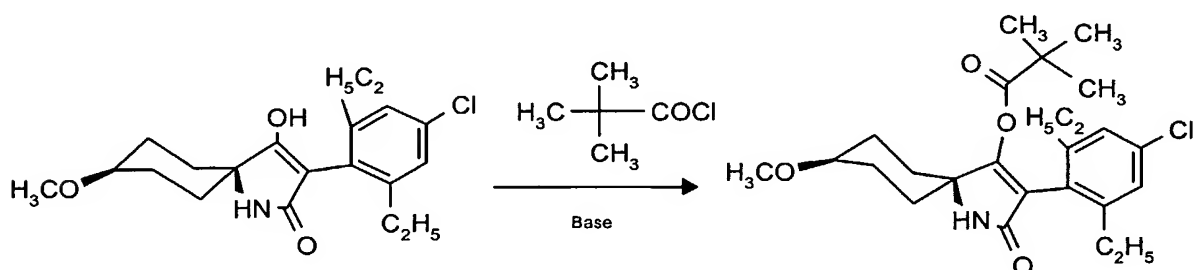
Dabei ist es als überraschend anzusehen, dass aus einer Vielzahl von bekannten Safenern oder Antidots, die befähigt sind, die schädigende Wirkung eines Herbizids auf die Kulturpflanzen zu antagonisieren, gerade die oben aufgeführten Verbindungen der Komponente (b') geeignet sind, die schädigende Wirkung von substituierten cyclischen Ketoenolen auf die Kulturpflanzen annähernd vollständig aufzuheben, ohne dabei die herbizide Wirksamkeit gegenüber den Unkräutern maßgeblich zu beeinträchtigen.

Hervorgehoben sei hierbei die besonders vorteilhafte Wirkung der besonders und am meisten bevorzugten Kombinationspartner aus der Komponente (b'), insbesondere hinsichtlich der Schonung von Getreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Gerste und Roggen, aber auch Mais und Reis, als Kulturpflanzen.

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A) N-[(4-Chlor-2,6-diethyl-phenyl)acetyl]-1-amino-4-methoxy-cyclohexan-1-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

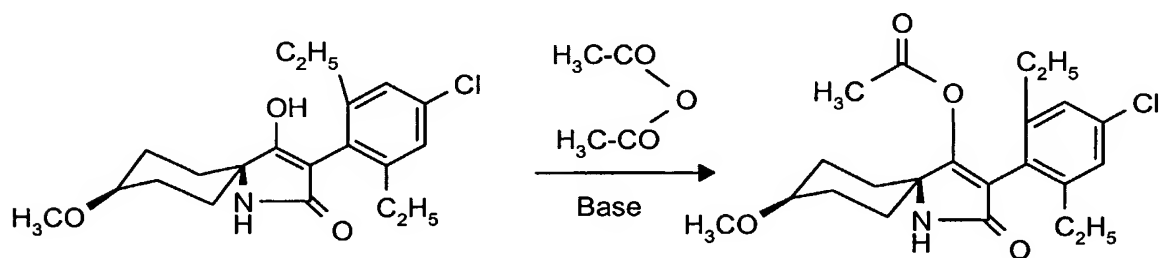


Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Ba) 8-Methoxy-3-(4-chlor-2,6-diethyl-1-phenyl)-1-azaspiro[4,5]decan-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



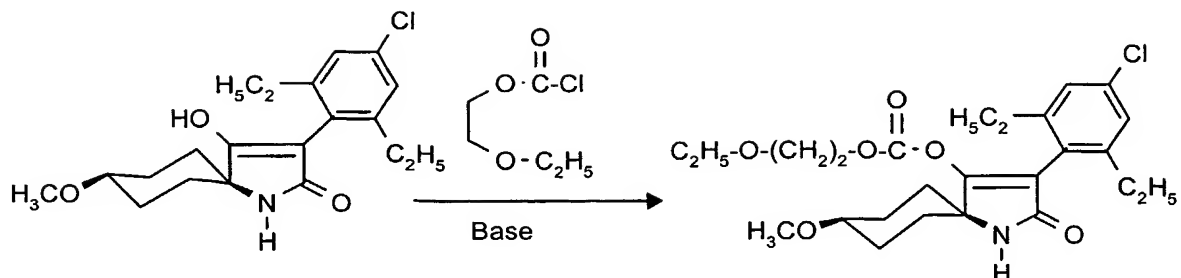
5

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (B) (Variante β) 8-Methoxy-3-(4-chlor-2,6-diethyl-phenyl)-1-azaspiro[4,5]decan-2,4-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

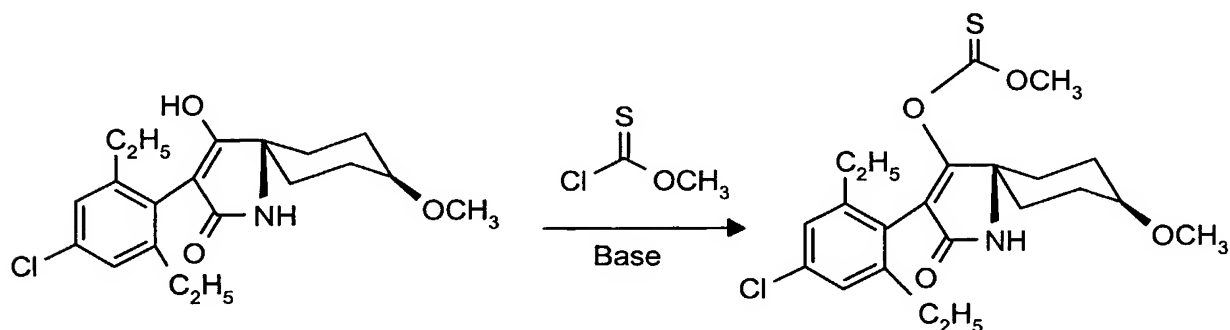


10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (C) 8-Methoxy-3-(4-chlor-2,6-diethyl-phenyl)-1-azaspiro[4,5]decan-2,4-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

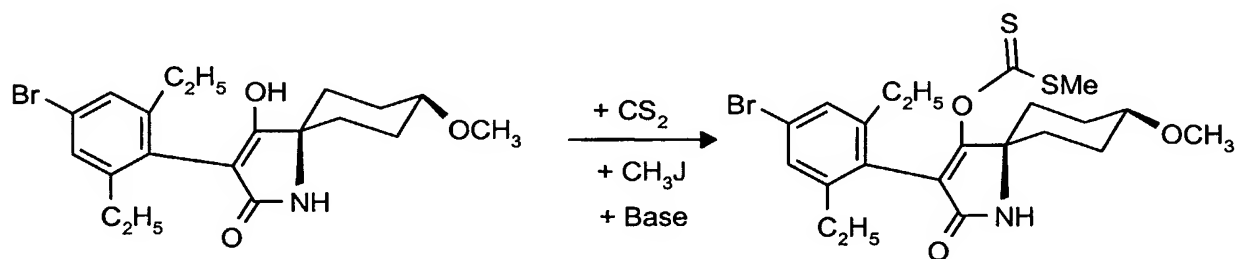


Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante (α) 8-Methoxy-3-(4-chlor-2,6-diethyl-phenyl)-1-azaspiro[4,5]decan-2,4-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:



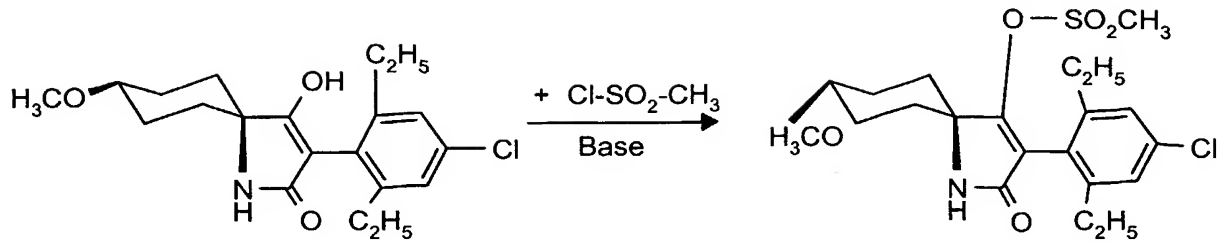
5

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante (β) 8-Methoxy-3-(4-brom-2,6-diethyl-phenyl)-1-azaspiro[4,5]decan-2,4-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

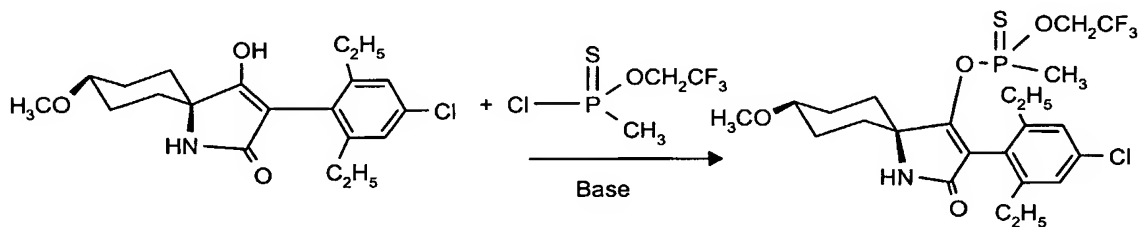


10

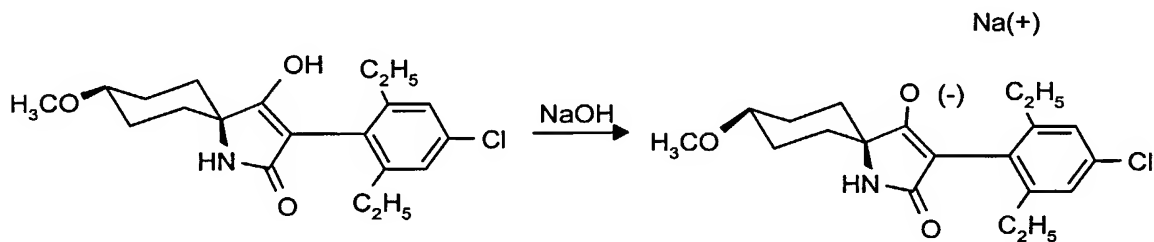
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) 8-Methoxy-3-(4-chlor-2,6-diethyl-phenyl)-1-azaspiro[4,5]decan-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



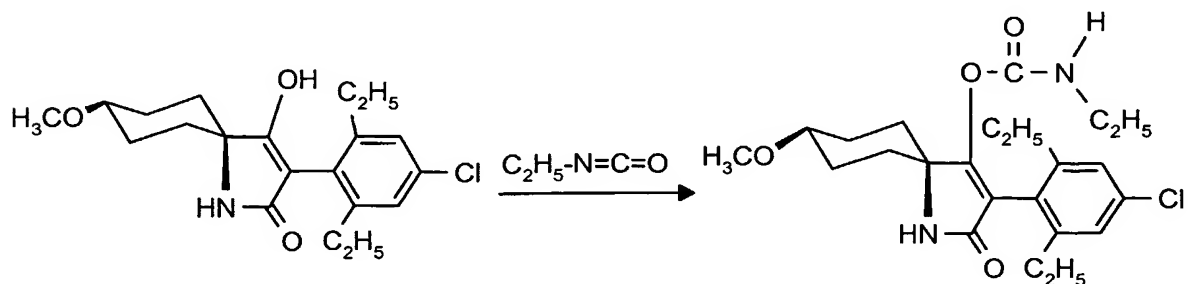
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) 8-Methoxy-3-(4-chlor-2,6-diethyl-phenyl)-1-azaspiro[4,5]decan-2,4-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als
 5 Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wieder-
 gegeben werden:



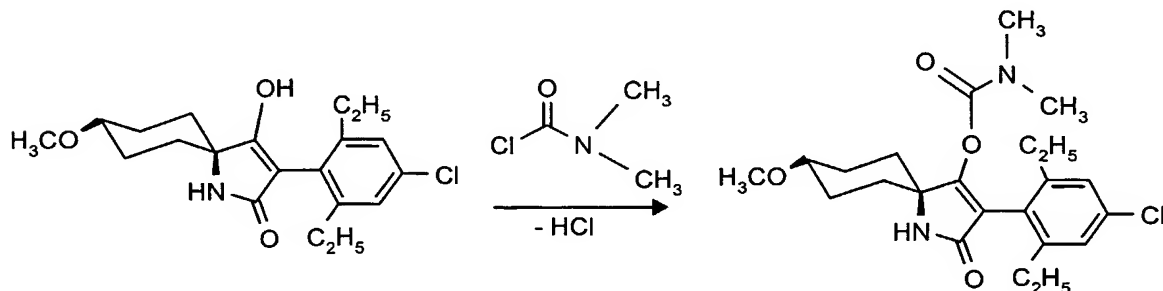
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (G) 8-Methoxy-3-(4-chlor-2,6-diethyl-phenyl)-1-azaspiro[4,5]decan-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungs-
 10 gemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



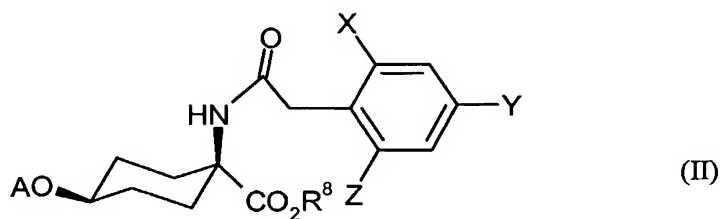
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (H) Variante (α) 8-Methoxy-3-(4-chlor-2,6-diethyl-phenyl)-1-azaspiro[4,5]decan-2,4-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (H) Variante (B) 8-Methoxy-3-(4-chlor-2,6-diethyl-phenyl)-1-azaspiro[4,5]decan-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



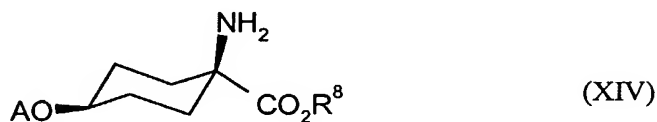
- 5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)



in welcher

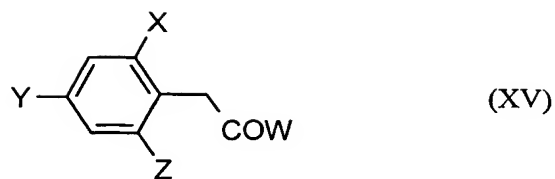
- 10 A, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
sind neu.

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XIV)



- 15 in welcher

A und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit substituierten Phenyllessigsäurederivaten der Formel (XV)



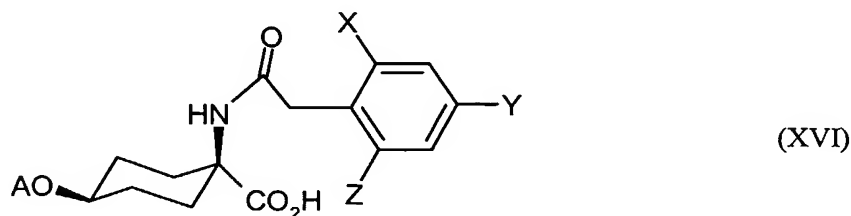
in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

W für eine durch Carbonsäureaktivierungsreagenzien wie Carbonyldiimidazol, Carbonyl-
 5 diimide (wie z.B. Dicyclohexylcarbodiimid), Phosphorylierungsreagenzen (wie z.B. POCl₃, BOP-Cl), Halogenierungsmittel z.B. Thionylchlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Chlorameisensäureester eingeführte Abgangsgruppe steht,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XVI)



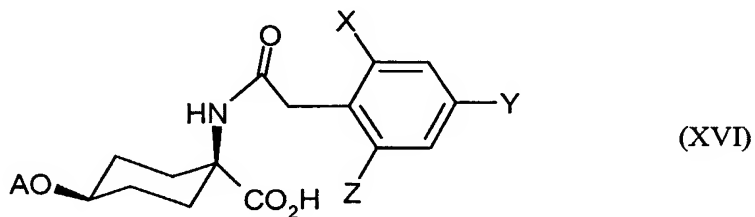
10

in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XVI)



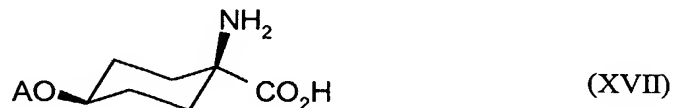
15

in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVI), wenn man Aminosäuren der Formel (XVII)



in welcher

- 5 A die oben angegebenen Bedeutung hat,

mit substituierten Phenyllessigsäurederivaten der Formel (XV)



in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

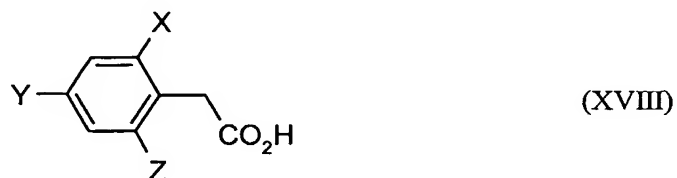
- 10 W die oben angegebene Bedeutung hat,

beispielsweise nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XV) sind teilweise bekannt (EP-A-835243) und teilweise neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren und wie aus den Beispielen ersichtlich darstellen (s. z.B. H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, S. 467-469 (1952)).

- 15

Man erhält die Verbindungen der Formel (XV) beispielsweise, indem man substituierte Phenyl-essigsäuren der Formel (XVIII)



in welcher X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid), Phosphonylierungsreagenzien wie (z.B. POCl_3 , BOP-Cl), Carbonyldiimidazol, Carbonyldiimide (z.B. Dicyclohexylcarbonyldiimid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten
5 aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid oder Ethern, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C , bevorzugt von -10°C bis 100°C , umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel (XVIII) sind teilweise bekannt (EP-A-835243) oder lassen sich in Analogie nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

10 Die Verbindungen der Formel (XIV) und (XVII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (EP-A 1 309 562).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (III), Carbonsäureanhydride der Formel (IV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (V), Chlor-
15 monothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VI), Alkylhalogenide der Formel (VII), Sulfonsäurechloride der Formel (VIII), Phosphorverbindungen der Formel (IX) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (X) und (XI) und Isocyanate der Formel (XII) und Carbamidsäurechloride der Formel (XIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

20 Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, X, Y, Z und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwend-
25 bar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind
30 Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat,

die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C. Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im Allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppel-äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B α) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt. Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zulässt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononon (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B α) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (B β) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuss eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (B β) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B β) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im Allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im Allgemeinen geht man so vor, dass man Verdünnungsmittel und im Überschuss vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioletern der Formel (V) gegebenenfalls in

Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, 5 DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den 10 Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethioleestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus 15 Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (V) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 2 Mol) einzu- 25 setzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im Allgemeinen geht man so vor, dass man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit (D α) Verbindungen der Formel (VI) in Gegenwart eines Verdünnungs- 30 mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels oder (D β) Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der Formel (VII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (D α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (D β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindungen der Formel (I-a) jeweils die äquimolare Menge bzw. einen Überschuss Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus den Verbindungen der Formel (I-a) durch Zusatz einer Base (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (I-a) jeweils so lange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Als Basen können beim Verfahren (D β) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetallalkoholate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylethylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel verwendet werden.

Vorzugsweise sind verwendbar aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder andere polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

- 5 Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (VII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (VIII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

- 15 Das Verfahren (E) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Dimethylformamid,

- 20 Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

- 25 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (IX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

5 Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (I-e) auf 1 Mol der Verbindung (I-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (IX) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

Das Verfahren (F) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, 10 Ester, Amide, Nitrile, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielfhaft seien Natriumhydroxid, 15 Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt. 20

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (X) oder Aminen der Formel (XI), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) vorzugsweise Ether 25 wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit (H α) Verbindungen der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (H β) mit Ver- 30

bindungen der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

Bei Herstellungsverfahren (Ha) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XII) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

- 5 Das Verfahren (Ha) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

- Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat
10 eingesetzt werden.

Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (Hß) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XIII) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

- Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen
15 Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

- Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-a)
20 dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

- 25 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem

Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

- 5 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

- 10 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*. Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.

- 15 Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*,

- 20 *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma*

neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, 5 Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus 10 sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodes, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus 15 oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., 20 Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., 25 Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, 30 Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide verwendet werden. Die Verbindungen lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

- 5 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder
- 10 Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und
- 15 Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

- Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen bzw. Wirkstoffkombinationen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum
- 20 oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Spritzen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

- Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lös-
- 25 liche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder
- 30 Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte

aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephalline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

- Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,
- Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,
- 5 Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,
- Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb,
- 10 Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,
- Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
- Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam,
- 15 Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,
- Guazatin,
- Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
- 20 Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipcnazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,
- Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,
- Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol,
- 25 Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomyacin, Myclobutanil, Myclozolin,
- Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
- Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Píperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

5 Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph,

10 Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

OK-8705, OK-8801,

15 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

20 (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

{2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropyl-ester

1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

25 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

- 1-[(Diiodomethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
5 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
10 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
15 2-Aminobutan,
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,
2-Phenylphenol(OPP),
20 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,

- 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
8-Hydroxychinolinsulfat,
- 5 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
- 10 Kaliumhydrogencarbonat,
Methantetrathiol-Natriumsalz,
Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
- 15 N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
- 20 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropanocarboxamid,
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,

N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,

5 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,

spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

10 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilonon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

15 Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alphacypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

20 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

25 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopftthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam,
5 Fluazuron, Flubrocycythrinate, Flucyclohexuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

10 Kernpolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,

15 Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin,
20 Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin,
25 Temephos, Temvinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Theta-cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Traloccythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidotion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

5 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat

(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin

2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol

2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion

10 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

3-Methylphenyl-propylcarbamate

4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol

15 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon

4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon

4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorophenyl)-3(2H)-pyridazinon

Bacillus thuringiensis strain EG-2348

Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

20 Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorophenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamate

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

5 N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol

10 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

15 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

20 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff bzw. Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden

25

(Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit
5 neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch
10 überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der
15 Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation
20 genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die
25 wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps, Rüben, Zuckerrohr sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch
30

das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft mit den erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

- Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

- Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocera sowie Brachycera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.. Aus der Ordnung der Blattellida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattella germanica, Supella spp..

- Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

- Aus der Ordnung der Actiniedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcopes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch,

Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von
5 Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern,
10 Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher
15 Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

20 Käfer wie

Hylotrupes bajulus, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*,
25 *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*.

Hautflügler wie *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

Termiten wie *Kaloterme flavicollis*, *Cryptoterme brevis*, *Heteroterme indicola*, *Reticuliterme flavipes*, *Reticuliterme santonensis*, *Reticuliterme lucifugus*, *Mastoterme darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptoterme formosanus*.

30 Borstenschwänze wie *Lepisma saccharina*.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

- 5 Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bau-
10 tischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

- Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch
15 Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln. Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis
20 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

- Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im Allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis
25 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

- Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder
30 Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise ober-

halb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und öltartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

- 5 Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

- In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder
10 Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

- Die organischen schwerflüchtigen öligen oder öltartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.
15

- Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.
20

- Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.
25

- Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasser-
30

abweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

- Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von
5 mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

- Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 %
10 des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

- Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.
- 15 Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

- Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.
- 20 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

- Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.
- Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.
- 25

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butyl-carbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

- 5 Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

- 10 Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

- 15 Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflussskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

- 20 Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnschlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnschlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnsfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, 25 Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridin-thiol-1-oxid, Bisdimehyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphtenat und Tributylzinnsalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

- 30 Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

2-*tert.*-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

5 Fungizide wie

Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, Tolyfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

10 Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, 15 Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte 30

Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

- Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel
- 5 Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.
- 10 Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und
- 15 resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

- Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* ssp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides*
- 20 *forinae*.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

- 25 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

- Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*. Aus der Ordnung der Dermaptera z.B.
5 *Forficula auricularia*. Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kaloterme* spp., *Reticuliterme* spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

- 10 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysosoma pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*,
15 *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

- 20 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

- Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit
25 anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellerge-

triebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können auch als Defoliant, Desiccant, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

- 10 Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, 15 Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

- 20 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

- 25 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

- 30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf

Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und

synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

10 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern („Safenern“) zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

25 Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxidim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Bflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butoxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clome-

prop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (-sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpysulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesosulfurone, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxa-

20 sulfuron, Oxaziclonofone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Pinoxaden, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluzol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, 25 Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyrithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxym, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

30

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

35

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im Allgemeinen liegen die Aufwand-
10 mengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Der vorteilhafte Effekt der Kulturpflanzen-Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ist bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen besonders stark ausgeprägt. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in relativ großen
15 Bereichen variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil Wirkstoff der Formel (I) Salzen 0,001 bis 1000 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,01 bis 100 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gewichtsteile einer der oben unter (b') genannten, die Kulturpflanzen Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Antidots/Safener).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen werden im allgemeinen in Form von Fertig-
20 formulierungen zur Anwendung gebracht. Die in den Wirkstoffkombinationen enthaltenen Wirkstoffe können aber auch in Einzelformulierungen bei der Anwendung gemischt, d.h. in Form von Tankmischungen zur Anwendung gebracht werden.

Für bestimmte Anwendungszwecke, insbesondere im Nachauflauf-Verfahren, kann es ferner vorteilhaft sein, in die Formulierungen als weitere Zusatzstoffe pflanzenverträgliche mineralische
25 oder vegetabilische Öle (z.B. das Handelspräparat "Rako Binol") oder Ammoniumsalze wie z.B. Ammoniumsulfat oder Ammoniumrhodanid aufzunehmen.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung ge-
30 schieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben oder Streuen.

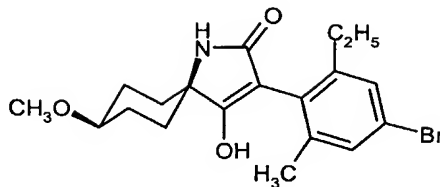
Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in einem gewissen Bereich variiert werden; sie hängen u.a. vom Wetter und von den Bodenfaktoren ab. Im allge-

meinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,001 und 5 kg pro ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 2 kg pro ha, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,5 kg pro ha.

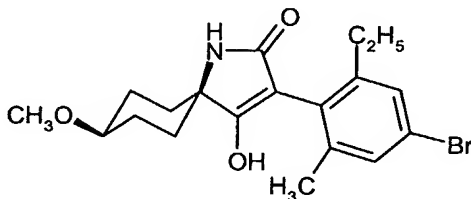
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können vor und nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden, also im Voraufbau und Nachaufbau-Verfahren.

- 5 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht oder vor dem Herbizid separat angewendet werden oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Ablauen der Pflanzen angewendet werden.

- 10 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele**Beispiel-Nr. I-a-1 Verfahren A**

- In einem 2 l Dreihalskolben werden 129,3 g (1.076 Mol) Kalium-tert.-butylat in 350 ml wasser-
- 5 freiem Dimethylformamid (DMF) vorgelegt; bei 20 bis 40°C werden 208,5 g der Verbindung gemäß Bsp. II-1 in 420 ml wasserfreiem Dimethylformamid zugetropft. Man rührt 80 Min bei 45°C. Anschließend gibt man das Reaktionsgemisch in 3500 ml Eiswasser, säuert bei 0-10°C mit konz. Salzsäure auf pH2 an, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Eiswasser. Es erfolgt Trocknung.
- 10 Ausbeute: 183,55 g (95 % der Theorie), Fp.: 305°C (Gehalt nach HPLC 99,6 %).

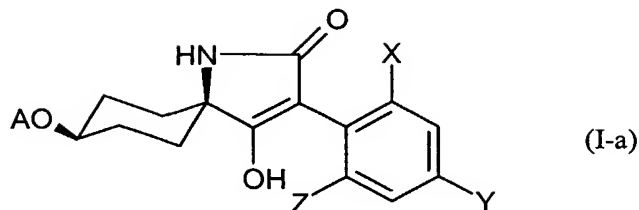
Beispiel-Nr. I-a-1 Verfahren I

- 2,8 g (0,023 Mol) Kalium-tert.-butylat in 8 ml wasserfreiem Dimethylformamid werden vorgelegt. Bei 20-40°C tropft man 4,54 g eines 65:35 cis/trans Isomerengemisches gemäß Beispiel II-1,
- 15 welches nach dem in EP-A 835 243 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von Verbindungen der Formel II erhalten wurde in 9 ml wasserfreiem DMF zu und rührt bei 40°C unter dünnschicht-chromatographischer Kontrolle. Anschließend gibt man 90 ml Eiswasser zu, säuert bei 0-10°C mit konz. HCl auf pH 2 an, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Eiswasser nach. Es erfolgt Trocknung und säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Aceton, 5:1)
- 20 Ausbeute: 1,61 g (38 % d. Theorie)

Gehalt nach HPLC (Reinheit von 97,8 %), cis/trans Verhältnis von 92,3:7,7.

In Analogie zu Beispiel (I-a-1) und gemäß den Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-a)

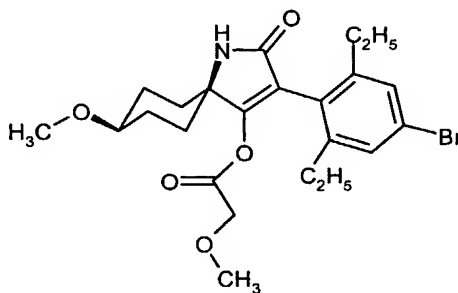
- 95 -



Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	Fp.°C
I-a-2	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₃	293
I-a-3	C ₂ H ₅	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	* 1.01 (t, 3H, CH ₂ CH ₃) 2.38 (q, 2H, CH ₂ CH ₃) 3.12 (m, 1H, CH-OCH ₃)
I-a-4	C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	247

* ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), Verschiebung δ in ppm

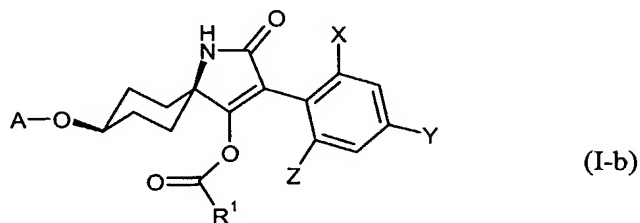
5 Beispiel-Nr. I-b-1



204 mg (0,5 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-44 (EP-A-835 243) und 56 mg (0,55 mmol) Triethylamin in 8 ml Essigsäureethylester werden unter Rückfluss erhitzt und langsam wird eine Lösung aus 60 mg (0,55 mmol) Methoxyessigsäurechlorid in 2 ml Essigsäureethylester zugetropft. Man rührt weitere 4 h unter Rückfluss. Zu der Reaktionslösung gibt man 5 ml NaCl-Lösung und extrahiert die organische Phase mit Essigsäureethylester. Die wässrige Phase wird mit NaHCO₃-Lösung auf pH 7 gestellt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (100 % Essigsäureethylester) gereinigt.

15 Ausbeute: 76,6 mg (31,8 %), Fp. 171-172°C.

In Analogie zu Beispiel (I-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung und Trennung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-b):

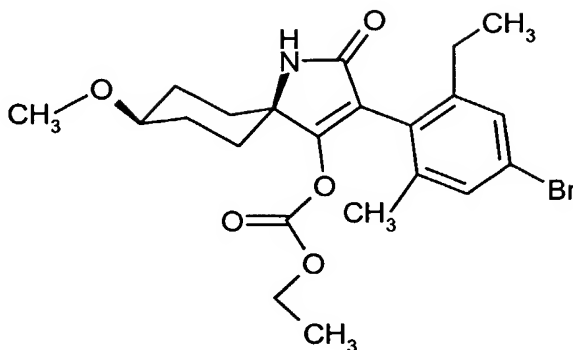


Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	R ¹	Fp.°C
I-b-2	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	198
I-b-3	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃	H ₃ C-O-CH ₂	158-159
I-b-4	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂	142
I-b-5	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	195-197
I-b-6	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	178
I-b-7	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	H ₃ C-O-CH ₂	*2.49 (m, 2H, CH ₂ -Ar) 3.99 (dq, 2H, -CH ₂ -O)
I-b-8	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	*1.00 (t, 6H, CH(CH ₃) ₂) 3.35 (s, 3H, -OCH ₃)

5

* ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

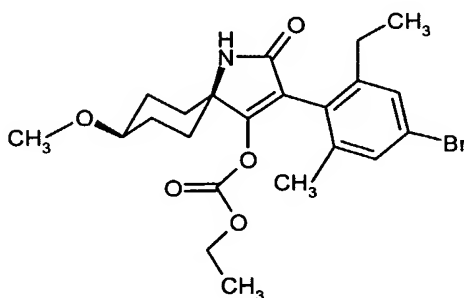
Verschiebung δ in ppm

Beispiel-Nr. I-c-1 Verfahren (I)

Zu einer Lösung von 0,781 g (0,002 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1 (erhalten gemäß Verfahren I) in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan und 0,28 ml (2 mmol) Triethylamin gibt man
 5 bei 10-20°C 0,2 ml (2 mmol) Chlorameisensäureethylester in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan. Man rührt bei Raumtemperatur unter dünnschicht-chromathographischer Kontrolle. Das Reaktionsgemisch wäscht man 2 mal mit 10 ml 0,5 N NaOH-Lösung. Nach Trocknung wird das Lösungsmittel abdestilliert. Anschließend erfolgt chromatographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Essigsäureethylester, 3:1).

10 Ausbeute: 0,7 g (77 % der Theorie), Fp. 175°C.

Gehalt nach HPLC 97,3 %

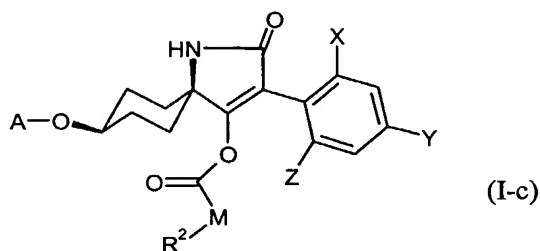
Beispiel I-c-1 (Verfahren C)

In einem 2 l Dreihalskolben werden 39,4 g (0,1 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1
 15 (Verfahren A) in 1000 ml wasserfreiem Dichlormethan mit 14 ml (100 mmol) Triethylamin versetzt und bei 10-20°C gibt man 10 ml (100 mmol) Chlorameisensäureethylester in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan zu. Man rührt bei Raumtemperatur unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle. Es wird 2 x mit 200 ml 0,5 N NaOH gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus 150 ml MTB-Ether und 150 ml n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 34,05 g (73 % d. Theorie), Fp. 179°C.

Gehalt nach HPLC 100 %.

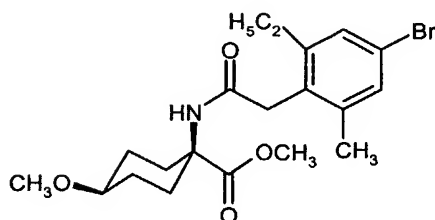
In Analogie zu Beispiel (I-c-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-c):



5

Bsp-Nr.	X	Y	Z	A	M	R ²	Fp. °C
I-c-2	C ₂ H ₅	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	O	C ₂ H ₅	¹ H-NMR (300 MHz; CDCl ₃) δ=3.24 (m, 1H, <u>CH</u> -OCH ₃) ppm.:
I-c-3	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃	O	CH ₂ =CH-CH ₂ -	171
I-c-4	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₃	O	C ₂ H ₅	112-113

Beispiel Nr. II-1

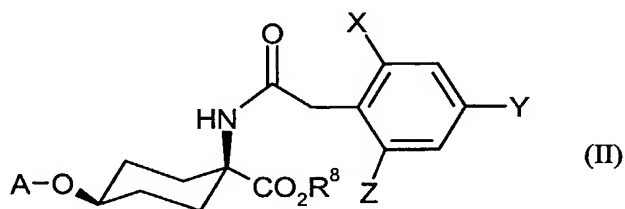


- 10 Zu 160 g 2-Ethyl-4-brom-6-methylphenylacetic acid (EP-A-835 243, Bsp. XXV-3) gibt man 237 ml (3.113 Mol) Thionylchlorid. Man rührt bei 80°C bis die Gasentwicklung beendet ist. Bei 50°C wird überschüssiges Thionylchlorid abrotiert, 400 ml wasserfreies Toluol werden zugegeben und erneut abrotiert. Der Rückstand wird in 250 ml wasserfreies Acetonitril aufgenommen (Lösung 1). 160 g cis-4-Methoxy-1-amino-cyclohexancarbonsäuremethylester-hydrochlorid (bekannt aus EP-A-1 309 562; Bsp. 15) (0,653 Mol) 91 %ig in 630 ml wasserfreiem Acetonitril werden in einen 2 l Dreihalskolben vorgelegt und 286,4 g (2,054 Mol) gemahlenes Kaliumcarbonat zugegeben. Bei 0-10°C wird Lösung 1 zugetropft. Man rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur. Man gießt die Reaktionslösung auf 5000 ml Eiswasser, saugt ab und nimmt den Rückstand in
- 15

1 l CH₂Cl₂ auf, wäscht mit 300 ml 1N HCl, trocknet, rotiert ein und kristallisiert aus MTB-Ether/n-Hexan um. Man erhält 157 g (HPLC 100 %). Die Mutterlauge wurde eingengt und erneut aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert, 44,5 g (HPLC 97 %). Nach Homogenisierung der Chargen wurde das Produkt zur Herstellung von Beispiel I-a-1 (Verfahren A) verwendet.

- 5 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ= 1.22 (t, 3H, CH₂CH₃), 2.31 (s, 3H, ArCH₃), 3.14 (m, 1H, CH₂CHOCH₃), 3.31 (s, 3H, CHOCH₃), 3.51 (s, 2H, CO-CH₂), 3.69 (s, 3H, CO₂CH₃) ppm.

In Analogie zu Beispiel (II-1) und gemäß den Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (II)



Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	R ⁸	Fp.°C
II-2	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	* 3.16 (m, 1H, CH ₂ CHOCH ₃) 3.51 (s, 3H, CO ₂ CH ₃)
II-3	C ₂ H ₅	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	+ 3.31 (s, 3H, OCH ₃) 3.68 (s, 3H, CO ₂ CH ₃)

10 * ¹H-NMR (400 MHz, d₆ DMSO); Verschiebung δ in ppm

+ ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃); Verschiebung δ in ppm

Anwendungsbeispiele**Beispiel A****Meloidogyne-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Gefäße werden mit Sand, Wirkstofflösung, Meloidogyne incognita-Ei-Larven-Suspension und Salatsamen gefüllt. Die Salatsamen keimen und die Pflänzchen entwickeln sich. An den Wurzeln entwickeln sich die Gallen.

Nach der gewünschten Zeit wird die nematizide Wirkung an Hand der Gallenbildung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass keine Gallen gefunden wurden; 0 % bedeutet, dass die Zahl der Gallen an den behandelten Pflanzen der der unbehandelten Kontrolle entspricht.

15 Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle A

pflanzenschädigende Nematoden

Meloidogyne-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Wirkung in % nach 14 ^d
Bsp. I-c-1	20	90

Beispiel B**Myzus-Test (Spritzbehandlung)**

Lösungsmittel: 78 Gewichtsteile Aceton

1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator: 0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*), die von allen Stadien der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

15

Tabelle B

pflanzenschädigende Insekten

Myzus -Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in g/ha	Abtötungsgrad in % nach 5 ^d
Bsp. I-c-1	100	90

Beispiel C**Phaedon-Test** (Spritzenbehandlung)

Lösungsmittel: 78 Gewichtsteile Aceton

1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator: 0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*) werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Abtrocknen mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurde.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

15

Tabelle C

pflanzenschädigende Insekten

Phaedon -Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in g/ha	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
Bsp. I-c-1	100	83

Beispiel D**Tetranychus-Test (OP-resistent/Spritzbehandlung)**

Lösungsmittel: 78 Gewichtsteile Aceton

1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator: 0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Bohnenblattscheiben (*Phaseolus vulgaris*), die von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

15

Tabelle D

pflanzenschädigende Milben

Tetranychus-Test (OP-resistent/Spritzbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in g/ha	Abtötungsgrad in % nach 5 ^d
Bsp. I-c-1	100	70

Beispiel E

1. Herbizide Wirkung im Voraufbau

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern (WP) formulierten Testverbindungen werden dann als wäßrige Suspension mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha unter Zusatz von 0,2 % Netzmittel in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Testpflanzen gehalten. Die visuelle Bonitur der Auflaufschäden an den Versuchspflanzen erfolgt nach einer Versuchszeit von 3 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

2. Herbizide Wirkung im Nachaufbau

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2-3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Einblattstadium behandelt. Die als Spritzpulver (WP) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha unter Zusatz von 0,2 % Netzmittel auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100% Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

- 105 -

Greenhouse		g a.i./ha	Sugar-beets	Agropyron	Alopecurus	Avena	Lolium	Setaria
Bsp. I-c-1	pre-emergence	320	0	100	100	97	100	100
	post-emergence	320	0	100	100	100	100	100

Greenhouse		g a.i./ha	Sugar-beets	Avena	Digitaria	Lolium	Setaria	Abutilon	Veronica
Bsp. I-b-3	pre-emergence	320	0	80	100	100	100	-	100
	post-emergence	320	0	100	100	100	100	70	-

Greenhouse		g a.i./ha	Sugar-beets	Avena	Digitaria	Lolium	Setaria
Bsp. I-c-2	pre-emergence	320	0	80	100	100	100
	post-emergence	320	0	100	100	100	100

Beispiel F**1. Herbizide Wirkung im Nachauflauf**

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen oder in Plastiktöpfen in sandigem Leimboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus, während der Vegetationsperiode auch im Freien ausserhalb des Gewächshauses, unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2-3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Ein- bis Drei-Blattstadium behandelt. Die als Spritzpulver (WP) oder Flüssigkeit (EC) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandsmenge von umgerechnet 300 l/ha unter Zusatz von Netzmittel (0,2 bis 0,3 %) auf die Pflanzen und die Bodenoberfläche gespritzt. 3 bis 4 Wochen nach Behandlung der Versuchspflanzen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Verwendung von Safenern

15 Soll zusätzlich getestet werden, ob Safener die Pflanzenverträglichkeit von Testsubstanzen bei den Kulturpflanzen verbessern können, werden folgende Möglichkeiten für die Anwendung des Safeners verwendet:

- Samen der Kulturpflanzen werden vor der Aussaat mit der Safenersubstanz gebeizt
(Angabe der Safenermenge in Prozent bezogen auf das Samengewicht)

20 - Kulturpflanzen werden vor Anwendung der Testsubstanzen mit den Safener mit einer bestimmten Hektaraufwandsmenge gespritzt (üblicherweise 1 Tag vor Anwendung der Prüfsubstanzen)

- der Safener wird zusammen mit der Testsubstanz als Tankmischung appliziert
(Angabe der Safenermenge in g/ha oder als Verhältnis zum Herbizid).

25 Durch Vergleich der Wirkung von Testsubstanzen auf Kulturpflanzen, welche ohne und mit Safener behandelt wurden, kann die Wirkung der Safenersubstanz beurteilt werden.

Gefäßversuche mit Getriebe im Freien (außerhalb des Gewächshaus / „Vogelkäfig“)**Mefenpyr in Tankmischung**

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)	Sommerweizen beobachtet (%)
Bsp. I-c-1	120	35	20
Bsp. I-c-1 + Mefenpyr	120 + 240	0	5

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)	Sommerweizen beobachtet (%)
Bsp. I-a-1	120	35	30
Bsp. I-a-1 + Mefenpyr	120 + 240	5	10

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommerweizen beobachtet (%)
Bsp. I-a-2	120	50
Bsp. I-a-2 + Mefenpyr	120 + 240	25

Gefäßversuche mit Getreide im Gewächshaus**Mefenpyr 1 Tag vor Herbizidapplikation**

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)
Bsp. I-b-1	50	50
Bsp. I-b-1 + Mefenpyr	50 + 100	25

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommerweizen beobachtet (%)
Bsp. I-b-4	12,5	80
Bsp. I-b-4 + Mefenpyr	12,5 + 100	30

Beispiel G

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten-Behandlung transgener Pflanzen

Testinsekt: Diabrotica balteata - Larven im Boden

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten
15 Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 %
/ Wirkung).

Beispiel H

Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

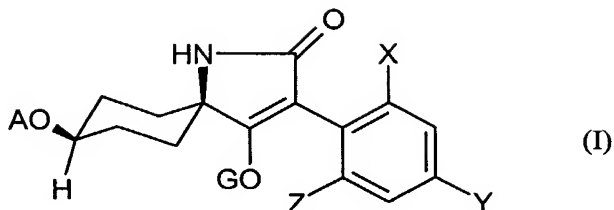
- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- Sojabetriebe (*Glycine max*) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und
10 mit der Tabakknospenraupe *Heliothis virescens* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



5 in welcher

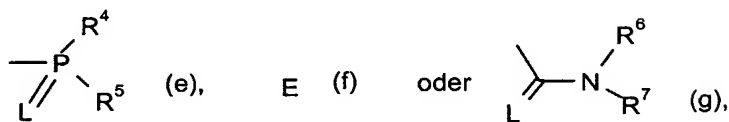
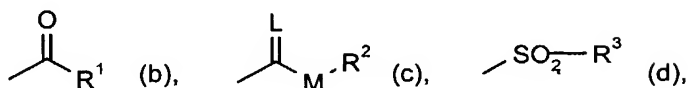
X für C₂-C₄-Alkyl steht,

Y für Halogen steht und

Z für C₁-C₄-Alkyl steht,

A für Alkyl steht,

10 G für Wasserstoff (a) oder für



steht, worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocycl

oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Hetaryl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkenyl oder Heteraryl-C₁-C₄-alkyl steht,

5 R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

10 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden, steht.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

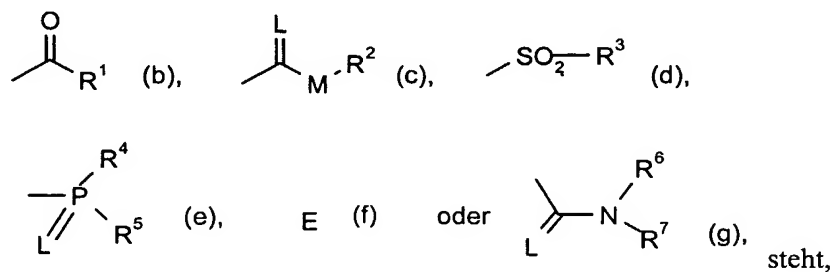
X für Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl steht,

Y für Halogen steht,

Z für Methyl, Ethyl oder n-Propyl steht,

20 A für C₁-C₆-Alkyl steht,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis siebenfach durch Halogen, einfach bis zweifach durch Cyano, einfach durch -CO-R¹¹, -C=N-OR¹¹, -CO₂R¹¹ oder

5 $\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^{11} \\ \text{R}^{11'} \end{array}$, substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel
10 ersetzt sind,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkenyl,

15 für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht,

20 R² für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

25 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls einfach bis mehrfach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

5 R^4 und R^5 voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_8 -alkyl)amino, C_1 - C_8 -Alkylthio oder C_2 - C_8 -Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

10 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_3 - C_8 -Alkenyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C_1 - C_4 -Alkyl substituierten C_3 - C_6 -Alkylrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

15 R^{11} für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_2 - C_4 -alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl steht,

$R^{11'}$ für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_3 - C_6 -Alkenyl steht.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

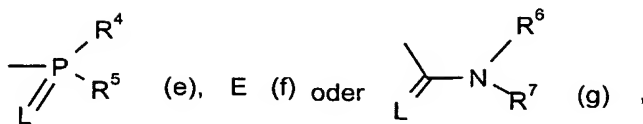
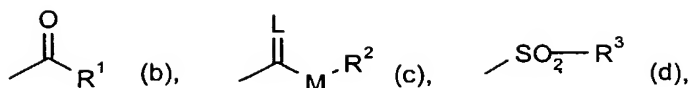
25 X für Ethyl oder n-Propyl steht,

Y für Chlor oder Brom steht,

Z für Methyl oder Ethyl steht,

A für Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder Isobutyl steht,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor, einfach durch Cyano, einfach durch -CO-R¹¹, -C=N-OR¹¹ oder CO₂R¹¹ substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder Poly-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,

15 für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₂-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl steht,

20 R² für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

5 R³ für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

10 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

15 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls
20 einfach bis zweifach durch Methyl substituierten C₅-C₆-Alkylrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,

R¹¹ für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl oder für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

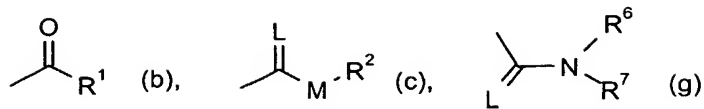
25 X für Ethyl oder n-Propyl steht,

Y für Chlor oder Brom steht,

Z für Methyl oder Ethyl steht,

A für Methyl, Ethyl oder n-Propyl steht,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



steht,

in welchen

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

- 5 R^1 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_2 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl, C_1 - C_2 -Alkylthio- C_1 - C_2 -alkyl oder Poly- C_1 - C_2 -alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- 10 für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,
- 15 für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl steht,
- R^2 für C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy- C_2 - C_3 -alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder
- 20 Benzyl steht,
- R^6 für Wasserstoff, für C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder Allyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht,
- R^7 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Allyl steht,
- 25 R^6 und R^7 gemeinsam für einen C_5 - C_6 -Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

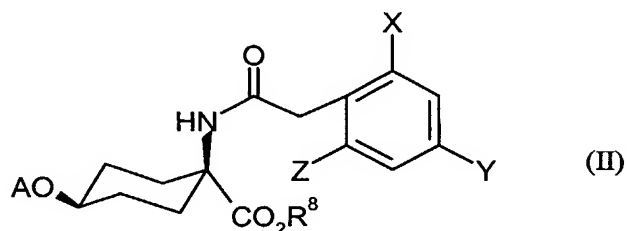
5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von

A) Verbindungen der Formel (I-a)

in welcher

5 A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (II),



in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

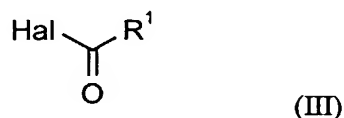
10 und

R^8 für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

15 (B) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, R^1 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

α) mit Säurehalogeniden der Formel (III),



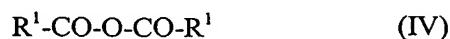
in welcher

20 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),



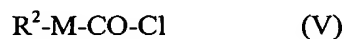
5 in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

10 (C) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, R^2 , M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),



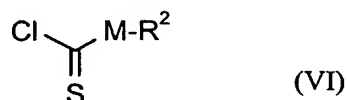
15 in welcher

R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

20 (D) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, R^2 , M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI),



25

in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt

5 oder

ß) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),



in welcher

10 R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt,

15 (E) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, R³, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII),



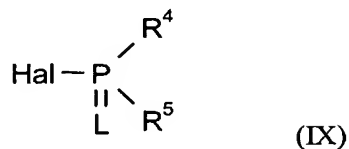
in welcher

20 R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

25 (F) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, L, R⁴, R⁵, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),



in welcher

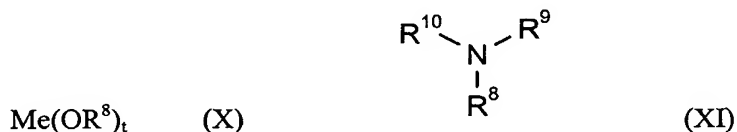
L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5 Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(G) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, E, X, Y und Z die
oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der Formel (I-a), in welcher
10 A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XI),



in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

15 t für die Zahl 1 oder 2 und

R⁸, R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

(H) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, L, R⁶, R⁷, X, Y und
Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten
Formel (I-a), in welcher A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
20 jeweils

α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),

- 121 -



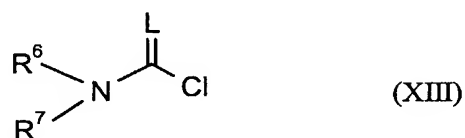
in welcher

R^6 und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt oder

5

β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),



in welcher

10

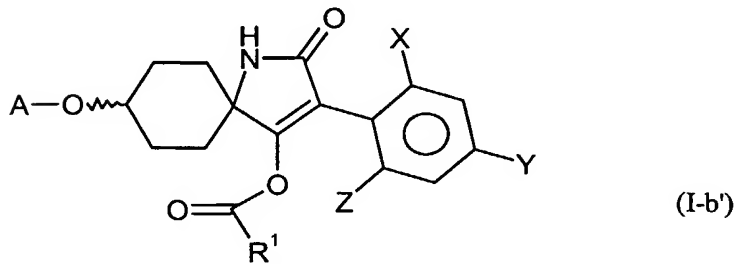
L , R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umgesetzt,

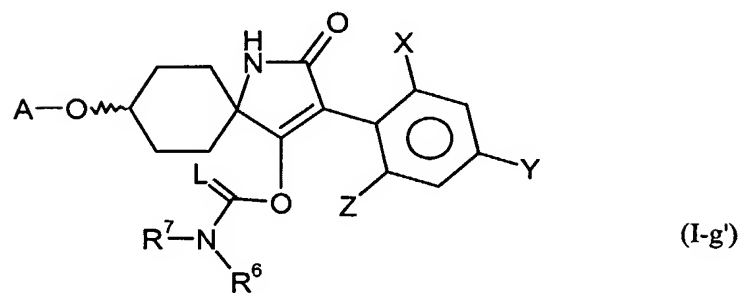
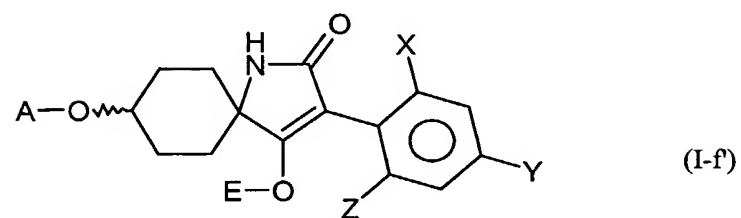
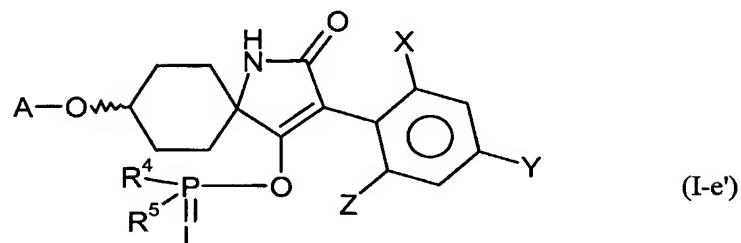
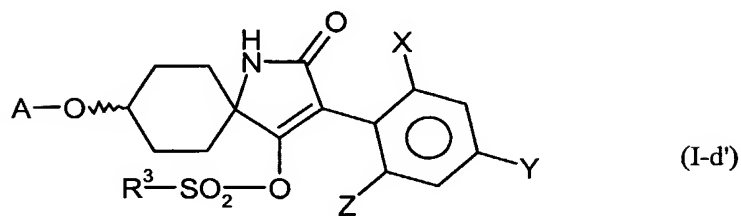
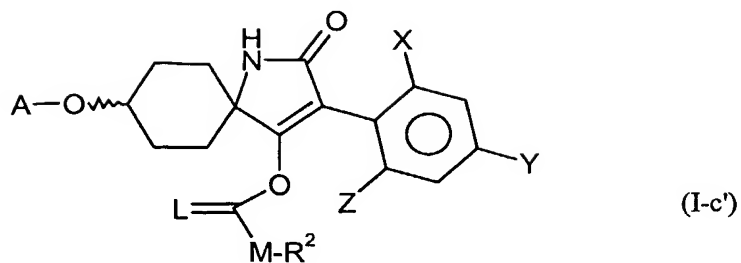
(I) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-a) bis (I-g), cis/trans Isomerengemische der Formeln (I-a') bis (I-g') beispielsweise bekannt aus EP-A-835 243



15



- 122 -



5

in welchen

A, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben genannte Bedeutung haben mit physikalischen Trennprozessen wie beispielsweise durch Säulenchromatographie oder fraktionierte Kristallisation trennt,

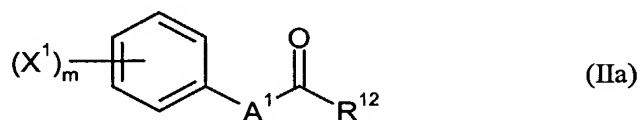
- (J) Verbindungen der Formel (I-a), Verbindungen der Formeln (I-b), (I-c), (I-d), (I-e), (I-f) oder (I-g), in welchen A, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben, beispielsweise mit wässrigen Basen hydrolysiert und anschließend ansäuert.
- 5 6. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden.
7. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
8. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
- 10 9. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs.
10. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
- 15 11. Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend
- (a') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I), in welchem A, G, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben
- 20 und
- (b') zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:
- 4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), α -(Cyanomethoximino)-phenylacetoneitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)-harnstoff
- 25
- 30

(Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (Dicamba), Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclozim), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)- α -trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazol-carboxylat (Isoxadifen-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyl-oxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyl-oxy)-propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α -(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-oxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-4-allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-yl-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlor-phenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-

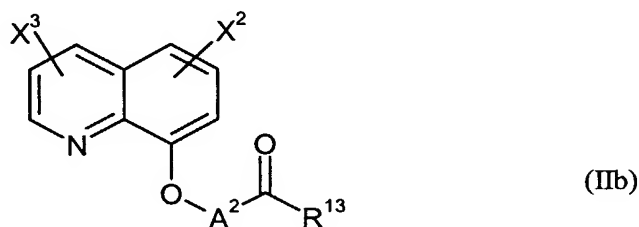
benzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonyl-benzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoyl-sulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxy-benzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5-methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IIa)



oder der allgemeinen Formel (IIb)



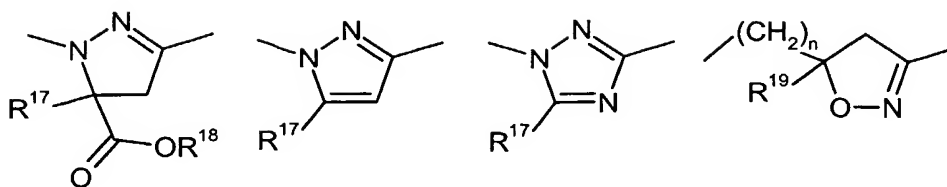
oder der Formel (IIc)



wobei

m für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,



n für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

A² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl und/oder C₁-C₄-Alkenyloxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,

R¹² für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₇-Alkoxy, C₁-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkenyloxy-C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

R¹³ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

R¹⁴ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,

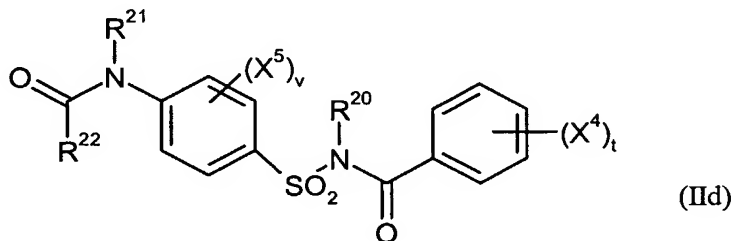
R¹⁵ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidiny, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,

R¹⁶ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidiny, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, R¹⁵ und R¹⁶ auch gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,

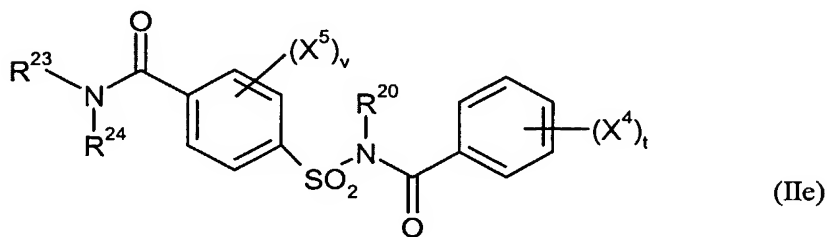
- R^{17} für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder Phenyl steht,
- 5 R^{18} für Wasserstoff oder für jeweils, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder Tri- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-silyl steht,
- R^{19} für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder Phenyl steht,
- 10 X^1 für Nitro, Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy steht,
- X^2 für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy steht,
- 15 X^3 für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy steht,

und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IId)



oder der allgemeinen Formel (IIe)



wobei

t für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

v für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

R²⁰ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

5 R²¹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R²² für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylamino steht,

10

R²³ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,

15

R²⁴ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R²³ für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,

20

X⁴ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht, und

25

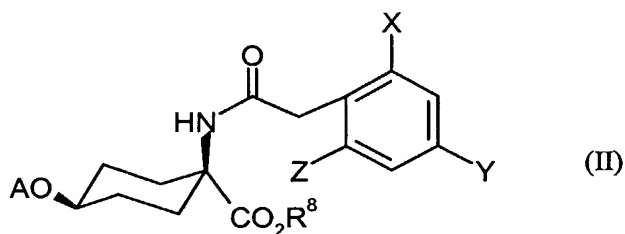
X⁵ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht.

12. Mittel nach Anspruch 11, bei dem die die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist:

30

Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazole-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fencloirim, Cumyluron, Dymron oder die Verbindungen IIe-5 oder IIe-11.

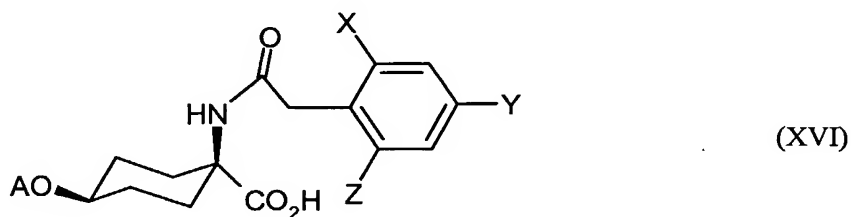
13. Mittel gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12, bei denen die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung Cloquintocet-mexyl oder Mefenpyr-diethyl ist.
- 5 14. Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mittel gemäß Anspruch 11 auf die Pflanzen oder ihre Umgebung einwirken lässt.
15. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 11 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzenwuchs.
- 10 16. Verbindungen der Formel (II)



in welcher

A, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

17. Verbindungen der Formel (XVI)



15

in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07D207/38 A01N43/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/02243 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; FISCHER, REINER; BRETSCHNEIDER, THOMAS; HAGE) 23 January 1997 (1997-01-23) Tabelle 21,22; Seite 96, Zeilen 13-24. the whole document & EP 0 835 243 A (BAYER AG; BAYER CROPSCIENCE AG) 15 April 1998 (1998-04-15) cited in the application -----	1-17
A	WO 03/029213 A (BAYER CROPSCIENCE AG; FISCHER, REINER; ULLMANN, ASTRID; BRETSCHNEIDER,) 10 April 2003 (2003-04-10) cited in the application Anspruch 18, Ausgangsverbindungen II-1 bis II-3. ----- -/--	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2005

Date of mailing of the international search report

28/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Von Daacke, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional Application No

PCT/EP2004/014791

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2004/111042 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; FISCHER, REINER; ULLMANN, ASTRID) 23 December 2004 (2004-12-23) Beispiele. -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/014791

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9702243	A	23-01-1997	DE 19603332 A1	02-01-1997
			AU 707357 B2	08-07-1999
			AU 6356196 A	05-02-1997
			BR 9609301 A	25-05-1999
			CA 2225830 A1	23-01-1997
			CN 1362397 A	07-08-2002
			CN 1193960 A ,C	23-09-1998
			DE 59610095 D1	06-03-2003
			DK 835243 T3	19-05-2003
			WO 9702243 A1	23-01-1997
			EP 0835243 A1	15-04-1998
			ES 2189877 T3	16-07-2003
			HU 9802279 A2	28-01-1999
			JP 11510481 T	14-09-1999
			TR 9701740 T1	21-04-1998
			TW 410141 B	01-11-2000
			US 2003144504 A1	31-07-2003
			US 6251830 B1	26-06-2001
			US 2002022575 A1	21-02-2002
			US 5994274 A	30-11-1999
			ZA 9605516 A	06-02-1997
EP 0835243	A	15-04-1998	DE 19603332 A1	02-01-1997
			AU 707357 B2	08-07-1999
			AU 6356196 A	05-02-1997
			BR 9609301 A	25-05-1999
			CA 2225830 A1	23-01-1997
			CN 1362397 A	07-08-2002
			CN 1193960 A ,C	23-09-1998
			DE 59610095 D1	06-03-2003
			DK 835243 T3	19-05-2003
			WO 9702243 A1	23-01-1997
			EP 0835243 A1	15-04-1998
			ES 2189877 T3	16-07-2003
			HU 9802279 A2	28-01-1999
			JP 11510481 T	14-09-1999
			TR 9701740 T1	21-04-1998
			TW 410141 B	01-11-2000
			US 2003144504 A1	31-07-2003
			US 6251830 B1	26-06-2001
			US 2002022575 A1	21-02-2002
			US 5994274 A	30-11-1999
			ZA 9605516 A	06-02-1997
WO 03029213	A	10-04-2003	DE 10146910 A1	10-04-2003
			BR 0212984 A	13-10-2004
			CA 2464951 A1	10-04-2003
			CN 1558899 A	29-12-2004
			WO 03029213 A1	10-04-2003
			EP 1432680 A1	30-06-2004
			US 2005032885 A1	10-02-2005
WO 2004111042	A	23-12-2004	DE 10326386 A1	30-12-2004
			WO 2004111042 A1	23-12-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014791

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D207/38 A01N43/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/02243 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; FISCHER, REINER; BRETSCHNEIDER, THOMAS; HAGE) 23. Januar 1997 (1997-01-23) Tabelle 21,22; Seite 96, Zeilen 13-24. das ganze Dokument & EP 0 835 243 A (BAYER AG; BAYER CROPSCIENCE AG) 15. April 1998 (1998-04-15) in der Anmeldung erwähnt	1-17
A	WO 03/029213 A (BAYER CROPSCIENCE AG; FISCHER, REINER; ULLMANN, ASTRID; BRETSCHNEIDER,) 10. April 2003 (2003-04-10) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 18, Ausgangsverbindungen II-1 bis II-3. ----- -/--	1-17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Von Daacke, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014791

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	<p>WO 2004/111042 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; FISCHER, REINER; ULLMANN, ASTRID) 23. Dezember 2004 (2004-12-23) Beispiele.</p> <p>-----</p>	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014791

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9702243 A	23-01-1997	DE 19603332 A1	02-01-1997
		AU 707357 B2	08-07-1999
		AU 6356196 A	05-02-1997
		BR 9609301 A	25-05-1999
		CA 2225830 A1	23-01-1997
		CN 1362397 A	07-08-2002
		CN 1193960 A ,C	23-09-1998
		DE 59610095 D1	06-03-2003
		DK 835243 T3	19-05-2003
		WO 9702243 A1	23-01-1997
		EP 0835243 A1	15-04-1998
		ES 2189877 T3	16-07-2003
		HU 9802279 A2	28-01-1999
		JP 11510481 T	14-09-1999
		TR 9701740 T1	21-04-1998
		TW 410141 B	01-11-2000
		US 2003144504 A1	31-07-2003
		US 6251830 B1	26-06-2001
		US 2002022575 A1	21-02-2002
		US 5994274 A	30-11-1999
		ZA 9605516 A	06-02-1997
EP 0835243 A	15-04-1998	DE 19603332 A1	02-01-1997
		AU 707357 B2	08-07-1999
		AU 6356196 A	05-02-1997
		BR 9609301 A	25-05-1999
		CA 2225830 A1	23-01-1997
		CN 1362397 A	07-08-2002
		CN 1193960 A ,C	23-09-1998
		DE 59610095 D1	06-03-2003
		DK 835243 T3	19-05-2003
		WO 9702243 A1	23-01-1997
		EP 0835243 A1	15-04-1998
		ES 2189877 T3	16-07-2003
		HU 9802279 A2	28-01-1999
		JP 11510481 T	14-09-1999
		TR 9701740 T1	21-04-1998
		TW 410141 B	01-11-2000
		US 2003144504 A1	31-07-2003
		US 6251830 B1	26-06-2001
		US 2002022575 A1	21-02-2002
		US 5994274 A	30-11-1999
		ZA 9605516 A	06-02-1997
WO 03029213 A	10-04-2003	DE 10146910 A1	10-04-2003
		BR 0212984 A	13-10-2004
		CA 2464951 A1	10-04-2003
		CN 1558899 A	29-12-2004
		WO 03029213 A1	10-04-2003
		EP 1432680 A1	30-06-2004
		US 2005032885 A1	10-02-2005
WO 2004111042 A	23-12-2004	DE 10326386 A1	30-12-2004
		WO 2004111042 A1	23-12-2004